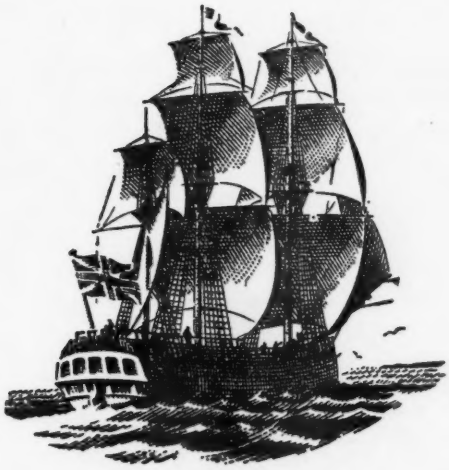
ENDEAVOUR

Revue trimestrielle destinée à tenir registre du progrès des sciences au service du genre humain



VOLUME VIII · 1949

LISTE ALPHABÉTIQUE DES NOMS D'AUTEURS

		Page
ARTICLES DE TÊTE	Le cent-cinquantenaire du *Philosophical Magazine*	1
	Pierre Simon de Laplace, 1749–1827	49
	L'alun, comme source d'histoire	97
	L'homme de science dans la société	149
ASHBY, E.	De la forme des feuilles et de leur rapport avec l'âge physiologique des plantes	18
BOGUE, J. YULE	(*Voir* YULE BOGUE, J.)	38
CHICK, HARRIETTE	Le Lister Institute of Preventive Medicine	106
CHIPLONKAR, M. W.	Nuages de laboratoire	167
CROMBIE, A. C.	L'*Opus maius* de Roger Bacon	163
DARLINGTON, C. D.	Les particules génétiques	51
FINDLAY, W. P. K.	Destruction fongique des bois d'œuvre	112
FOX, H. MUNRO	(*Voir* MUNRO FOX, H.)	43
GUIA, MICHELE	Amédée Avogadro	62
GREY WALTER, W.	L'électroencéphalographie	194
HARTREE, D. R.	Développements récents des machines à calculer	65
HINSHELWOOD, SIR CYRIL	Bactériologie et cinétique chimique	151
HOLDEN, H. S.	La science dans la recherche criminelle	130
HOLMES, SIR MAURICE	Le Capitaine James Cook	11
HOOKER, S. G.	Le vol aux vitesses supersoniques	120
HUNKIN, J. W.	Le jardin de Tresco	125
JONES, G. O.	(*Voir* SIMON, F. E.)	175
KENDREW, J. C.	Hémoglobine fœtale	80
LAPAGE, GEOFFREY	Le dessin scientifique	70
LUCKWILL, L. C.	Le rôle des hormones végétales	188
MARSH, R. W.	Maladies cryptogamiques des fruits	86
MCINTYRE, A. R.	Le curare	32
MILLER, A. R.	Les solutions de haut-polymères	140
MONCRIEFF, R. W.	Vues modernes sur la chimie des parfums	92
MUNRO FOX, H.	Les pigments du sang	43
OWEN, L. N.	(*Voir* SIMONSEN, SIR JOHN)	26
PEARSALL, W. H.	Couleurs d'automne	157
	Le métabolisme azoté dans les plantes	99
PETTERSSON, H.	Au fond des océans	182
PHILBRICK, F. A.	L'instruction scientifique aux Etats-Unis	136
POLANYI, MICHAEL	Le mécanisme des réactions chimiques	3
SIMON, F. E., et JONES, G. O.	Qu'est-ce qu'un verre ?	175
SIMONSEN, SIR JOHN, et OWEN, L. N.	Quelques aspects de la chimie des terpènes	26
WALTER, W. GREY	(*Voir* GREY WALTER, W.)	194
YULE BOGUE, J.	Quelques aspects de la conception moderne du laboratoire	38

TABLE DES MATIÈRES

		Page
04	COLLECTIONS GÉNÉRALES D'ESSAIS	
049.3:501 "13"	L'*Opus maius* de Roger Bacon	163
061	INSTITUTIONS OFFICIELLES	
061.6:614.4(091)	Le Lister Institute of Preventive Medicine ..	160
343	CRIMINOLOGIE	
343.977	La science dans la recherche criminelle ..	130
37	ÉDUCATION	
37:5(73)	L'instruction scientifique aux Etats-Unis ..	136
5	SCIENCES PURES	
5:37(73)	L'instruction scientifique aux Etats-Unis ..	136
501 "13":049.3	L'*Opus maius* de Roger Bacon	163
53	PHYSIQUE	
532.7:541.8–92	Les solutions de haut-polymères	140
533.6.011.5:629.135.2	Le vol aux vitesses supersoniques	120
536.4.031:661.1	Qu'est-ce qu'un verre ?..	175
54	CHIMIE THÉORIQUE. PHYSICO-CHIMIE	
541.124:576.8.094/095	Bactériologie et cinétique chimique	151
541.124	Le mécanisme des réactions chimiques ..	3
541.2:92	Amédée Avogadro	62
541.8–92:532.7	Les solutions de haut-polymères	140
547	CHIMIE ORGANIQUE	
547.597	Quelques aspects de la chimie des terpènes ..	26
551	GÉOLOGIE. GÉOPHYSIQUE	
551.46	Au fond des océans	182
551.576.1	Nuages de laboratoire	167
57	BIOLOGIE	
576:3	Les particules génétiques	51
576.8.094/.095:541.124	Bactériologie et cinétique chimique	151
58	BOTANIQUE	
581.133.1	Le métabolisme azoté dans les plantes ..	99
581.135.5:582.675.4	Le curare	32
581.144.4:581.456	De la forme des feuilles et de leur rapport avec l'âge physiologique des plantes	18
581.144.4.05:581.543.4	Couleurs d'automne	157
581.145.2.071	Le rôle des hormones végétales dans la fructification	188
581.456:581.144.4	De la forme des feuilles et de leur rapport avec l'âge physiologique des plantes	18
581.543.4:581.144.4.05	Couleurs d'automne	157
582.675.4:581.135.5	Le curare	32
59	ZOOLOGIE	
591.111.2	Les pigments du sang	43
591.111.2:591.33	Hémoglobine fœtale	80
591.33:591.111.2	Hémoglobine fœtale	80
61	MÉDECINE	
612.82	L'électroencéphalographie	194
614.4:061.6(091)	Le Lister Institute of Preventive Medicine ..	106

TABLE DES MATIÈRES *(suite)*

62	ART DE L'INGÉNIEUR	
620.193.82:674.03	Destruction fongique des bois d'œuvre	112
629.135.2:533.6.011.5	Le vol aux vitesses supersoniques	120
63	AGRICULTURE	
632.4:634	Maladies cryptogamiques des fruits	86
635.95(423.7)	Le jardin de Tresco	125
66	INDUSTRIES CHIMIQUES	
666.1:536.4.031	Qu'est-ce qu'un verre ?	175
668.5	Vues modernes sur la chimie des parfums	92
674	INDUSTRIES DU BOIS	
674.03:620.193.82	Destruction fongique des bois d'œuvre	112
681	FINE MÉCANIQUE	
681.14	Développements récents des machines à calculer	65
7	BEAUX-ARTS. ARCHITECTURE	
727.5	Quelques aspects de la conception moderne du laboratoire	38
741.042	Le dessin scientifique	70
91	GÉOGRAPHIE ET VOYAGES	
910.4:92	Le Capitaine James Cook	11
92	BIOGRAPHIE	
92:541.2	Amédée Avogadro	62
92:910.4	Le Capitaine James Cook	11

REVUE DES LIVRES

Page

ALEXANDER, A. E., et JOHNSON, P. Colloid Science .. 146
BAWN, C. E. H. The Chemistry of High Polymers .. 48
BECK, A. H. W. Velocity-modulated Thermionic Tubes .. 148
BIBLIOGRAPHIA INTERNATIONALIS BRILL. Bookforecast 148
BOOTH, A. D. Fourier Technique in X-ray Organic Structure Analysis .. 96
BOURNE, H. K. Discharge Lamps for Photography and Projection .. 144
BULLOUGH, W. S. Practical Zoological Illustrations, Invertebrates .. 147
BUSTINZA, FLORENCIO. De Koch a Waksman: La Estreptomicina y la Lucha contra el *Mycobacterium tuberculosis* .. 144
CHALMERS, J. ALAN. Atmospheric Electricity .. 200
CHEMICAL SOCIETY. Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1947, vol. XLIV .. 95
COOPER, H. J. (rédigé par). Scientific Instruments II 147
DAVIES, OWEN L. (rédigé par). Statistical Methods in Research and Production .. 148
DEWAR, M. J. S. The Electronic Theory of Organic Chemistry .. 144
GAYDON, A. G. Spectroscopy and Combustion Theory 145
HUME-ROTHERY, WILLIAM. Electrons, Atoms, Metals and Alloys .. 145
INSTITUTE OF PHYSICS. The Measurement of Stress and Strain in Solids .. 146
JAMES, THOMAS H., et HIGGINS, GEORGE C. Fundamentals of Photographic Theory .. 145
KONORSKI, JERZY. Conditioned Reflexes and Neuron Organization .. 200
LLOYD, BLODWEN. (rédigé par). Science in Films .. 146
MCINTYRE, A. R. Curare, its History, Nature and Clinical Use .. 48
MURNEEK, A. E., et WHYTE, R. O. Vernalization and Photoperiodism, A Symposium .. 96
NICKERSON, WALTER J. (rédigé par). Biology of Pathogenic Fungi .. 148
PHILBRICK, F. A., et HOLMYARD, E. J. A Text Book of Theoretical and Inorganic Chemistry .. 200
PORTEOUS, CRICHTON. Pioneers of Fertility .. 147
READ, JOHN. Humour and Humanism in Chemistry 48
Idem. The Alchemist in Life, Literature and Art .. 48
ROSS-CRAIG, STELLA. Drawings of British Plants .. 146
ROWE, A. P. One Story of Radar .. 148
SHERWOOD TAYLOR, F. (rédigé par). Ambix: The Journal of the Society for the Study of Alchemy and Early Chemistry .. 96
SOUTHGATE, B. A. The Treatment and Disposal of Industrial Waste Waters .. 145
STIMSON, DOROTHY. Scientists and Amateurs .. 200
STOUT, GEORGE L. The Care of Pictures .. 48
UHLIG, HERBERT H. (rédacteur en chef). Corrosion Handbook .. 147
WORK, T. S., et ELIZABETH. The Basis of Chemotherapy .. 144

Fait et imprimé en Grande-Bretagne par THE KYNOCH PRESS, *Witton, Birmingham, 6, pour les éditeurs,*
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, *Londres, S.W.1*

ENDEAVOUR

Revue trimestrielle destinée à tenir registre du progrès
des sciences au service du genre humain

VOLUME VIII JANVIER 1949 NUMÉRO 29

Le Cent-cinquantenaire du *Philosophical Magazine*

A la fin du XVIIIème siècle, le développement de l'activité scientifique et l'intérêt de plus en plus vif porté à la science se manifestèrent en particulier par la fondation de publications spécialisées, évènement capital dans l'histoire des connaissances exactes. Jusqu'à cette époque les divers périodiques embrassaient tout le champ des recherches scientifiques et même, parfois, tous les domaines intellectuels: on allait pouvoir satisfaire ceux dont les intérêts étaient plus limités, mais qui étaient en même temps plus exigeants. En France, on vit paraître les *Annales de Chimie* et en Allemagne le *Journal der Physik* qui devint par la suite les *Annalen der Physik und Chemie* et, en Angleterre, en 1798, le célèbre *Philosophical Magazine* qui vient de marquer son cent-cinquantième anniversaire par la publication d'un numéro spécial consacré particulièrement à l'histoire de la philosophie naturelle au XVIIIème siècle.

Newton intitula *Natural Philosophy* (philosophie naturelle) le livre par lequel il établissait une ère nouvelle en physique et en astronomie; Thomas Young, en 1807, donna pour titre au sien: *Lectures on Natural Philosophy* (Conférences sur la Philosophie naturelle), et dans les universités écossaises on continue encore à donner à la physique son nom traditionnel de philosophie naturelle. Les sujets traités dans le *Philosophical Magazine* à ses débuts étaient variés et portaient sur la chimie, l'astronomie, la géologie et, à l'occasion, sur des sujets biologiques, mais son intérêt avait surtout pour objet la physique et il devint peu à peu célèbre dans tous les pays civilisés pour la rapidité avec laquelle il publiait les résultats de recherches originales sur la physique.

Le *Philosophical Magazine* fut fondé par un Ecossais, Alexander Tilloch; c'était une entreprise privée et il en a été de même tout au long de son existence, jusqu'à l'époque actuelle. Depuis 1827, le *Philosophical Magazine* est imprimé par Taylor et Francis, dans un vieil immeuble de Red Lion Court, dans la Cité de Londres, qui surprend et charme celui qui s'y rend pour la première fois et gravit le bel escalier datant du XVIIème siècle, dont les colonnes de bois torse, dans le style de l'époque, supportent la balustrade. On y trouve l'atmosphère de solide et sérieuse tradition et de profonde connaissance du métier qui est nécessaire à l'impression d'un périodique scientifique qui a ses fruits dans le présent mais ses racines dans le passé, et exige la composition manuelle soignée de l'artisan expérimenté pour la clarté de la partie mathématique des rapports.

Si l'on se reporte à ces premiers temps de Red Lion Court, l'intérêt porté à cette publication par le monde de la recherche scientifique est mis en évidence par le fait que, en 1832, David Brewster en devint l'un des rédacteurs et occupa ce poste jusqu'à sa mort, trente-six ans plus tard. Par la suite, Kelvin, Lodge et J. J. Thomson, en tant que rédacteurs, prêtèrent au *Magazine* le pouvoir de leur nom pour soutenir son influence, tandis que l'appui de l'Irlande était prouvé par l'adhésion de Fitzgerald et John Joly. Il n'est pas certain que ces grands hommes aient pris une part active à l'administration du journal, particulièrement du fait qu'ils habitaient presque tous à une certaine distance de Londres, mais on pouvait les consulter et leur nom était une marque d'approbation de la part du monde scientifique sur la façon dont le journal était mené. Ils poussèrent certainement bien des savants de premier ordre à collaborer au *Magazine*.

Quelle liste imposante que celle des collaborateurs ! Faraday, Airy, Joule, Rowan Hamilton, Kelvin, Stokes, Rayleigh sont parmi les noms de

savants britanniques qui viennent immédiatement à l'esprit, tandis que ceux de Helmholtz et Witkowski nous rappellent que les grands hommes du Continent envoyaient également des rapports. Quelques-uns des plus grands physiciens américains, tels Rowland, firent paraître des articles dans le *Magazine*; c'est en 1887 que l'article sensationnel de Michelson et Morley y fut publié. Toutefois, c'est avec l'électron, la radioactivité et d'autres aspects de la physique atomique que le « Phil. Mag. » entra en pleine gloire. J. J. Thomson et Rutherford eux-mêmes y publièrent la plupart de leurs communications, ainsi que leurs collaborateurs et élèves, tant anglais qu'étrangers. Feuilletons ces grands ouvrages, *The Conduction of Electricity Through Gases* (La conduction de l'électricité à travers les gaz) de Thomson et *Radioactivity* (Radioactivité) de Rutherford, et les références au « Phil. Mag. » frappent l'œil à chaque page. La première communication de Rutherford sur la structure nucléaire de l'atome, les premiers articles de Bohr sur la structure atomique, la publication par Moseley de la découverte et des applications de sa loi, les premiers travaux d'Aston sur les isotopes, toutes ces choses parurent dans le *Magazine*. Il serait exagéré, mais pas de beaucoup, de dire qu'il serait possible de reconstituer toutes les bases de la physique atomique moderne d'après les articles envoyés au « Phil. Mag. » au cours des trente années qui suivirent 1895.

Il serait inutile de prétendre que le *Philosophical Magazine* jouisse encore à l'heure actuelle de la même gloire qu'aux jours où il était le principal organe de publication des centres de recherche de Cambridge et de Manchester et que la grande question que l'on se posait dans les laboratoires d'Europe et d'Amérique était: « Qu'y a-t-il ce mois-ci dans le « Phil. Mag. » ? » Bien des facteurs se sont élevés contre la publication rapide, caractéristique du journal à une certaine époque, et qui était possible auparavant; les grands protecteurs du passé ont disparu et leurs successeurs ont d'autres traditions et d'autres liens; les compte-rendus des sociétés savantes s'occupant de physique ont étendu leur rayon d'action et l'efficacité de leurs organisations de publication. Heureusement, ceux qui sont responsables de la gestion du *Magazine* sont indubitablement bien au courant de la situation actuelle et prennent certainement des mesures efficaces pour permettre à leur journal de reprendre la place importante qu'il a occupée dans le monde de la publication des nouvelles scientifiques. Lorsque le *Magazine* parut pour la première fois, il n'était accompagné d'aucune introduction établissant le but et les intentions de l'éditeur: on laissait au lecteur le soin de tirer ses conclusions sur la politique du *Magazine* d'après sa teneur, et il n'est pas douteux que celle-ci ait été influencée par le cours des évènements. De même à l'époque actuelle, rien n'a été dit au sujet de réformes ou d'améliorations, mais on voit à bien des signes que les propriétaires du journal ont entrepris une vigoureuse campagne pour en accroître l'intérêt et élever le niveau général et l'importance des communications. Nous croyons savoir qu'un tri plus rigoureux des offres de contribution a été institué et que des efforts seront tentés en vue d'assurer la publication rapide de rapports ayant trait à des recherches réellement importantes. Le temps se chargera de montrer si l'on favorise spécialement certaines branches, ce point demandant évidemment à être étudié de près par le comité de rédaction. Si l'on considère le *Magazine* au temps de sa plus grande splendeur, on voit qu'il y avait alors une prépondérance d'articles d'un type spécial, émanant des grandes écoles de recherche déjà mentionnées, qui lui accordaient leur appui, mais il y paraissait également des rapports importants touchant à toutes les branches de la physique, tant expérimentale que théorique. Sans aucun doute on pourra bientôt discerner un plan défini. On a déjà donné à la publication un format plus attrayant et le comité de rédaction vient de s'adjoindre le professeur N. F. Mott qui — fait important — assume des fonctions actives de rédacteur. La personnalité des autres membres du comité de rédaction — Sir Lawrence Bragg, Sir George Thomson et le Dr Allan Ferguson (qui fut pendant dix ans rédacteur délégué et s'employa activement à élever le niveau des articles) constitue un témoignage de la confiance des maîtres de la recherche et de la science.

Rédacteur en chef: E. J. HOLMYARD, M.A., M.Sc., D.Litt., F.R.I.C.
Rédacteur adjoint: TREVOR I. WILLIAMS, B.A., B.Sc., D.Phil.
Pour les éditions étrangères: J. A. WILCKEN, B.Sc., Ph.D.

Imperial Chemical Industries, Nobel House, Buckingham Gate, London, S.W.1

Le mécanisme des réactions chimiques

MICHAEL POLANYI

Jusqu'au jour où les principes essentiels de la structure atomique furent acquis, la nature précise du mécanisme des transformations chimiques était forcément restée un problème insoluble, mais depuis vingt ans on a fait de grands progrès, grâce surtout à la mécanique quantique. Le Professeur Polanyi, un pionnier dans ce domaine, nous décrit ici des réactions chimiques à l'aide de la théorie du transfert électronique dont il nous explique aussi certaines applications.

LES PREMIÈRES ÉTAPES

Il y a une vingtaine d'années, on savait déjà que les vitesses de réaction sont du type proposé par Arrhénius, $k = Ze^{-Q/RT}$, et l'on comprenait assez bien la signification de la constante Z, qui est indépendante de la température. Z représente soit le nombre de collisions ayant lieu par seconde entre les molécules réagissantes (Trautz), soit — dans le cas de réactions monomoléculaires — le nombre de fluctuations par seconde dans la quantité d'énergie de la liaison chimique qui entre le plus en jeu dans la réaction [1]. Il était clair que le facteur $e^{-Q/RT}$ indiquait la probabilité qu'avait une collision ou une fluctuation de surmonter une barrière énergétique de hauteur Q. Mais on n'allait pas plus loin: on ne savait pas ce qu'était l'énergie d'activation Q, ni le type de mouvements des atomes en « surmontant une barrière énergétique ».

LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

En 1928 une ère nouvelle s'ouvrit lorsque parut le mémoire de F. London [2]. On y trouvait un principe, exprimé au moyen de la nouvelle mécanique quantique, qui permettait une représentation plausible et un calcul détaillé, encore que grossier, de la réaction chimique la plus simple (l'attaque d'une molécule diatomique par un atome libre). Eyring et moi reprîmes l'idée et nous l'appliquâmes à quelques exemples concrets [3]. Ce principe pouvait assez bien s'appliquer, mais la nouvelle conception semblait abstruse.

LA THÉORIE DE TRANSFERT ÉLECTRONIQUE DANS LES RÉACTIONS CHIMIQUES

En 1935 Ogg et Polanyi firent valoir un point de vue plus direct par lequel ils tentaient d'expliquer les principales variations de la réactivité chimique [4]; bien que cette théorie se limite aux réactions qui comportent le transfert d'un électron d'un centre à l'autre, elle embrasse cependant la plupart des processus chimiques courants. En voici le principe: considérons l'arrangement spatial des particules élémentaires (atomes ou ions) à l'état initial et final d'une réaction. Nous remarquerons que, dans les deux états, les atomes unis par une liaison chimique sont plus près l'un de l'autre que les atomes non combinés. Comme au cours d'une réaction il y a toujours coupure de certaines liaisons et formation de nouvelles, les liaisons entre atomes seront réparties différemment. Des atomes voisins seront séparés et d'autres, qui étaient fort écartés, deviendront proches voisins. Par exemple, dans la simple réaction de trois particules:

$$AX + B = A + XB,$$

X doit s'écarter des environs de A pour aller se joindre à B. Notre théorie décrit le processus comme suit: nous tendons la liaison A-X jusqu'à ce que X soit si proche de B qu'il puisse s'y joindre, formant ainsi la liaison X-B, sans autre apport d'énergie. On appelle *état de transition* de la réaction, la configuration des particules pour laquelle s'opère le passage de l'électron, et le travail dépensé pour atteindre cet état est représenté par l'énergie d'activation Q.

Ce schéma (qu'on doit forcément développer pour qu'il ait quelque utilité pratique), paraît indiquer un rapport direct entre la force de liaison et la réactivité chimique. Considérons par exemple l'oxydation d'une série homologue d'hydrocarbures; si A-X représente la liaison C-H des divers hydrocarbures qui doit être coupée par le transfert de H à l'oxydant Ox, nous pouvons écrire l'équation de la réaction:

$$R{-}H + {\cdot}Ox = R^{\cdot} + HOx,$$

où R varie dans la série R, R′, R″, . . ., etc. Lorsque nous trouvons que certains hydrocarbures, p. ex. l'*iso*butane ou le toluène, s'oxydent beaucoup plus aisément que le méthane, nous pouvons en imputer la cause au fait que la dépense d'énergie nécessaire à l'extension de la liaison R-H à oxyder serait moindre pour les premiers que

pour le méthane. En d'autres termes, nous allons tenter d'expliquer la réactivité croissante observée dans la série R-H, R′-H, R″-H, etc., en attribuant à l'énergie de ces liaisons une diminution correspondante.

DÉTERMINATION DES ÉNERGIES DE LIAISON

Depuis une dizaine d'années il s'est avéré que l'énergie nécessaire pour scinder une liaison d'un type particulier, C-H, C-OH ou C-I par exemple, varie de façon très nette pour diverses molécules organiques; en outre, il semble que nous soyons proches de l'application générale d'une méthode pour la détermination des énergies de liaison dans les séries de composés organiques.

La méthode consiste à observer la vitesse de pyrolyse dans des conditions où le facteur qui règle la vitesse de la réaction est la rupture de la liaison en question. Il va de soi, en premier lieu, que cette liaison doit être la plus faible de la molécule. Pour que la méthode fonctionne bien, il faut aussi que le processus primaire ne soit suivi ni d'une réaction inverse, ni d'une réaction en chaîne infinie. D'après M. Szwarc (1947) [5], c'est le cas de la pyrolyse du toluène. La liaison la plus faible est la C-H du groupe méthyle; le processus primaire est donc:

$$C_6H_5.CH_3 = C_6H_5.CH_2^{\cdot} + H.$$

Puisque l'atome H réagit immédiatement avec l'excès de toluène pour donner soit H_2 ou CH_4 (puis du dibenzyle et du benzène), nous n'avons ni réaction inverse ni réaction en chaîne consécutive, et l'on peut mesurer le nombre initial de liaisons coupées par seconde au volume de gaz obtenu par la pyrolyse.

Les observations de Szwarc sur la pyrolyse du toluène à des températures très diverses permettent d'évaluer correctement l'énergie de liaison C-H dans le groupe méthyle. La constante de vitesse obtenue se présente sous la forme

$$k = 2 \times 10^{13} \times e^{-77500/RT}$$

Le facteur 2×10^{13} serre de près le nombre prédit par la théorie pour les fluctuations d'énergie par seconde dans la liaison détruite par la pyrolyse, tandis que le nombre 77500 de l'exposant peut être considéré comme l'énergie de cette liaison, en cal/mol.

Des observations similaires de Szwarc sur la pyrolyse du propylène ont donné pour la vitesse de dissociation du groupe méthyle [5a]:

$$k = 2{,}5 \times 10^{13} \times e^{-78000/RT}$$

On remarque donc, dans l'énergie de la liaison C-H, une chute remarquable par rapport au méthane. Par une variété de méthodes (y compris une application indirecte de la pyrolyse), on a prouvé que la dissociation $CH_4 = CH_3 + H$ absorbe 102 kcal/mol. Par conséquent, le remplacement d'un atome H du méthane par un radical phényle réduirait de 24,5 kcal/mol l'énergie de la liaison C-H du groupe méthyle. Si des substituants différents au carbone amènent des variations d'une telle étendue dans l'énergie de la liaison carbone-hydrogène, on peut attendre beaucoup d'une théorie comme la nôtre, qui attribue la variabilité de la réactivité de ces groupes à des changements dans leurs énergies de liaison. Il est donc important de noter qu'on a tenté avec succès d'étendre l'application de la méthode de pyrolyse aux iodures organiques (d'ordinaire la liaison C-I est la plus vulnérable); on pourrait en déduire que le fait d'allonger les chaînes carbonées aliphatiques ou de les ramifier au carbone α réduit très sensiblement l'énergie de liaison [6].

Une fois la variation d'énergie déterminée pour une certaine liaison carbonée, par exemple pour une série de liaisons C-I dans des positions différentes, de simples mesures calorimétriques permettent d'appliquer ce résultat à d'autres liaisons carbonées occupant les mêmes positions. Ainsi, grâce à la détermination calorimétrique exacte par Rossini [7] des chaleurs de formation d'une série d'alcools R-OH, R′-OH, etc., de la série correspondante d'hydrocarbures R-H, R′-H, etc., on a les chaleurs de substitution variables pour la série de réactions [8]:

$$R\text{-}OH + H = RH + OH$$
$$R'\text{-}OH + H = R'H + OH, \text{ etc.}$$

Par conséquent, si l'on connaît les énergies de liaison de R-H, R′-H, etc., on peut en déduire celles de R-OH, R′-OH, etc.

Récemment A. R. Ubbelohde [9] et H. A. Skinner ont tracé une voie nouvelle qui promet d'inclure parmi les chaleurs de substitution déterminées par la calorimétrie, celles des liaisons carbone-halogène si difficiles à mesurer par la combustion. Par exemple, Skinner et ses collaborateurs [10] mesurent les chaleurs de réaction de:

$$Cd(CH_3)_2 + 2H_2O = Cd(OH)_2 + 2CH_4$$

et de $Cd(CH_3)_2 + 2I_2 = CdI_2 + 2CH_3I$;
et de là ils déduisent la chaleur de réaction de:

$$CH_3I + H = CH_4 + I.$$

Nombre de possibilités pourraient naître de l'extension systématique de cette méthode combinée à de nouveaux progrès dans la détermination pyrolytique des énergies de liaison.

Les résultats obtenus jusqu'ici ont déjà prouvé qu'il y avait de grands écarts dans la valeur de ces énergies. Nous essaierons maintenant de voir à quel point ces variations peuvent expliquer la réactivité différente des diverses liaisons en question.

LA RÉACTION DE LA FLAMME DE SODIUM

Pour illustrer la théorie de transfert électronique dans les réactions chimiques, j'ai employé plus haut un processus d'oxydation dans lequel un atome d'hydrogène est transféré à un oxydant que j'ai appelé Ox, car je me rappelais certaines observations intéressantes faites aux laboratoires de recherche à Billingham; ces observations révèlent un parallélisme frappant entre l'aisance avec laquelle le peroxyde d'azote oxyde une série d'hydrocarbures, et l'énergie décroissante de leur liaison C-H la plus faible par rapport à l'énergie de C-H du méthane [11]. Ce cas présente un intérêt spécial, parce que l'oxydation est un processus chimique des plus importants, mais il n'a pas encore été suffisamment approfondi pour qu'on puisse y appliquer notre théorie. Les travaux sur l'oxydation en cours à Leeds sous la direction du Professeur M. G. Evans [12] permettent d'entrevoir une telle évolution mais, en attendant, nous devons faire appel, pour illustrer le mécanisme du transfert électronique, aux réactions des halogénures organiques avec la vapeur de sodium.

On comprendra mieux ces réactions en gardant présente à l'esprit la méthode expérimentale employée pour les observer. Le schéma de la figure 1 donne une idée de l'appareil. Un jet de gaz inerte à quelques millimètres de pression, chargé d'une trace de vapeur de sodium, s'échappe d'un ajutage en devant duquel le sodium réagit avec un excès d'halogénure organique; on note la profondeur atteinte par le sodium avant que sa pression partielle ne soit réduite au point où la raie de résonance du sodium devient imperceptible, soit à 10^{-5} mm environ: toutes choses étant égales d'ailleurs, plus la réaction est lente, plus grande sera la pénétration. Les pressions partielles à donner aux divers halogénures organiques pour maintenir la pénétration de la vapeur de sodium à une profondeur constante sont inversement proportionnelles à leurs vitesses de réaction avec cette vapeur.

Le processus chimique peut être illustré dans le cas des chlorures, au moyen de l'équation:

$$RCl + Na = R\cdot + Cl^{-}Na^{+}.$$

La particule Cl quitte sa partenaire R pour s'attacher à Na, tandis que R devient un radical libre. C'est donc bien une réaction à transfert électronique, puisqu'un électron est transféré de l'atome de sodium à celui de chlore. La partie théorique du processus est esquissée dans le schéma de la figure 2, qui illustre l'arrangement des particules à l'état initial, final et de transition, ainsi que les deux états électroniques possibles pour l'état de transition. On voit que le transfert électronique n'est possible que si la liaison C-Cl est allongée de façon à permettre de caser la taille accrue de l'ion Cl^{-} formé par le transfert d'un électron de Na à Cl. Les courbes d'énergie montrent comment on détermine l'énergie d'activation, en supposant que le transfert électronique ait lieu quand l'énergie de la configuration devient la même avant et après le transfert. La courbe de gauche (1) représente l'énergie requise pour allonger la liaison R-X, celle de droite (2) l'énergie de répulsion entre un radical libre et l'ion X^{-}. L'énergie de l'état de transition est donnée par le point d'intersection des deux, et Q, l'énergie d'activation, par la distance de ce point à l'énergie de l'état initial [4].

En calculant sur cette base l'énergie d'activation, on obtient des valeurs suffisamment proches de celles qu'on observe expérimentalement [13], bien que les premières tendent à être trop élevées; ceci provient de l'omission dans ce calcul de l'énergie de résonance de l'état de transition, due aux deux configurations électroniques alternatives de cet état. La théorie du transfert électronique est bien plus simple que le

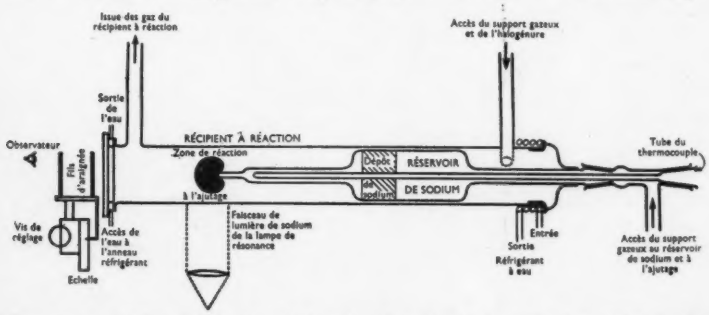


FIGURE 1 – *Schéma de l'appareil à vapeur de sodium (réaction: $Na + ClR \rightarrow Na^{+} Cl^{-} + R$); l'observateur ajuste une paire de fils horizontaux à la limite supérieure et inférieure de la « zone de réaction », dont le diamètre indique la pénétration dans l'halogénure avoisinant.*

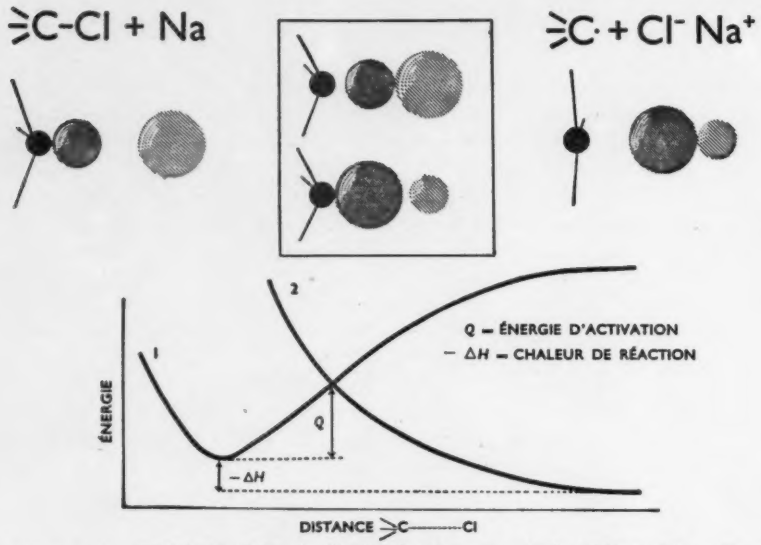


FIGURE 2 – *Théorie de l'énergie d'activation pour la réaction RCl + Na = R· + Cl⁻Na⁺. L'« état de transition » présente deux configurations en résonance, l'une avant le transfert électronique (haut), l'autre après (bas). La courbe 1 donne l'énergie de liaison de R–Cl, la courbe 2 l'énergie de répulsion entre les particules R· et Cl⁻.*

traitement plus rigoureux de F. London par la mécanique quantique, précisément parce qu'elle profite de ce que l'énergie de résonance peut être ignorée dans certains types de réactions, encore que cette omission soit parfois apparente [14]. Ceci fut éclairci par M. G. Evans et M. Polanyi dans un exposé qui définit le rapport exact entre la théorie du transfert électronique et celle de F. London [14].

Comme l'indique la figure 3 pour une série R-X, R'-X, nous pouvons développer notre courbe d'énergie pour montrer comment une diminution d'énergie de la liaison R-X doit réduire l'énergie d'activation et augmenter par là la réactivité. Il y a moyen aussi d'énoncer la relation illustrée par cette courbe sous forme d'un parallèle entre les chaleurs de réaction $-\Delta H$ et les vitesses de réaction [4, 14]. Si, d'un côté, l'augmentation dans les chaleurs de réaction est exactement égale à la diminution des énergies des liaisons carbonées scindées, il semblerait, par contre, que la diminution correspondante des énergies d'activation Q ne soit qu'une fraction (un peu plus du quart) de cette diminution. Par conséquent:

$$Q - Q' = \alpha(\Delta H - \Delta H')$$
$$\alpha \sim 0{,}25$$

Il y a bien des arguments à l'appui de cette conclusion. Si l'on fait le graphique des énergies d'activation de la réaction de la flamme de sodium (calculées d'après l'équation d'Arrhénius, $Q = -RT \log k/Z$) en fonction des énergies — connues de manière approximative — des liaisons R-Cl scindées dans la réaction, on trouve que la relation linéaire du genre prévu répond assez bien aux résultats observés, si l'on se limite aux composés dans lesquels R est un radical hydrocarboné pur [6]. Lorsque R contient un groupe négatif — par exemple un CO près du centre de réaction — la réactivité est augmentée bien au-dessus de la valeur correspondant à l'énergie de la liaison R-Cl. Il semble que la présence de configurations électroniques supplémentaires soit la cause de l'accroissement de l'énergie de résonance dans l'état de transition [15]. Cet effet est bien illustré par les observations récentes de E. Warhurst et de ses collaborateurs sur les réactions de la flamme de sodium avec l'ortho-, le méta- et le para-méthoxybromobenzène [16]. L'ortho- réagit trois fois plus vite que le bromobenzène, le méta- 1,5 fois plus vite et le para- à la même vitesse. En plus des deux configurations électroniques correspondant à l'état

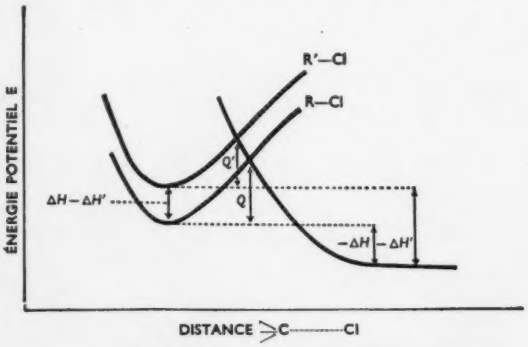


FIGURE 3 – *Illustration de la relation $Q - Q' = \alpha(\Delta H - \Delta H')$, où $\alpha < 0{,}5$. Dans ce diagramme la manière de déduire l'énergie d'activation est appliquée au cas de deux composés RCl et R'Cl dont l'énergie de liaison diffère de $\Delta H - \Delta H'$.*

initial et final, l'état de transition possède la configuration électronique supplémentaire du type:

$$CH_3O^- \cdot C_6H_4Br \quad Na^+;$$

la stabilité de cette configuration — et par conséquent aussi la capacité d'abaisser l'énergie de l'état de transition — dépend de la proximité des deux centres ayant des charges opposées, qui est plus grande pour l'ortho- que pour le méta-, et aussi pour le méta- que pour le para-méthoxybromobenzène. Ainsi s'explique la progression observée dans la réactivité de ces composés.

Avant de quitter la réaction de la vapeur de sodium avec les halogénures organiques, je voudrais souligner la raison pour laquelle la place qu'elle occupe parmi les réactions organiques est particulière, et, à mon sens, importante du point de vue théorique; c'est qu'elle est bimoléculaire, et par le fait même, représente la collision de deux particules seulement (les réactions en solution sont généralement compliquées par l'intervention du solvant). En outre, la manipulation théorique de la variabilité de la réactivité des radicaux organiques R, R', etc., est simplifiée du fait qu'il n'y a que trois atomes à envisager dans ce processus: l'atome C en α du carbone, l'halogène X attaché à C et l'atome Na qui attaque X. Quels que soient les substituants sur l'atome C, ils n'affecteront la réaction qu'en modifiant la liaison C-X, car ils sont bien à l'abri de l'attaque de l'atome Na et ne gênent pas son rapprochement avec l'atome X. En d'autres termes, ils ne causent pas d'empêchement stérique. Une autre simplification appréciable de la théorie vient de ce que le radical organique appartient seulement à la liaison scindée et non à celle qui est formée au cours de la réaction; la relation $Q - Q' = \alpha(\triangle H - \triangle H')$ n'est valable que dans ce cas.

On trouverait bien difficilement une autre réaction aussi simple du point de vue théorique que celle de la flamme de sodium.

SUBSTITUTION PAR DES IONS NÉGATIFS

On peut faire ressortir les caractères distinctifs de la réaction de la flamme de sodium à l'aide d'un contraste, en considérant une autre série de réactions assez simples, d'autant plus que les mêmes halogénures organiques y interviennent. Je veux parler ici de la substitution ionique dont l'exemple classique est:

$$I^- + RCl = IR + Cl^-,$$

et qui se fait généralement en solution dans l'acétone. Une fois de plus, nous pouvons commencer par décrire l'arrangement initial et final des particules réagissantes et reconstituer l'état de transition qui mène de l'un à l'autre. Négligeant les molécules du solvant, chose souvent permise, la figure 4 représentera le stade initial, final et celui de transition pour la réaction d'échange ionique:

$$I^- + RI = IR + I^-.$$

Notons que cette réaction comporte une inversion optique au carbone α (Meer et Polanyi, 1931) [17]. La première confirmation en fut donnée par l'étude cinétique de la racémisation par l'ion halogène des halogénures optiquement actifs [18]; cette étude révèle à la base du processus une réaction d'échange ionique du type:

$$I^- + l\text{-}RI = d\text{-}IR + I^-,$$

aboutissant à un mélange en équilibre des deux antipodes optiques. Hughes et ses collaborateurs ont apporté la preuve définitive de la théorie [19]: avec des traceurs radioactifs ils ont mesuré directement la vitesse d'échange atomique, et ils l'ont comparée à celle du processus de racémisation qui l'accompagne.

Je n'ai pas joint de courbe de l'énergie à la figure 4, parce que cette fonction donnerait un graphique trop compliqué ici, mais on reconnaîtra facilement les éléments dont se compose l'énergie de l'état de transition. Dans les deux états électroniques nous avons à la fois l'effort dû à l'extension de la liaison carbone-halogène et la pression exercée par l'ion halogène sur le centre de carbone. Une certaine pression se fera sentir aussi sur les substituants du centre de carbone: il est donc à prévoir que s'ils sont volumineux ils pourront le protéger efficacement contre l'attaque d'un ion qui tenterait de réagir avec lui. Par conséquent les substituants du carbone α

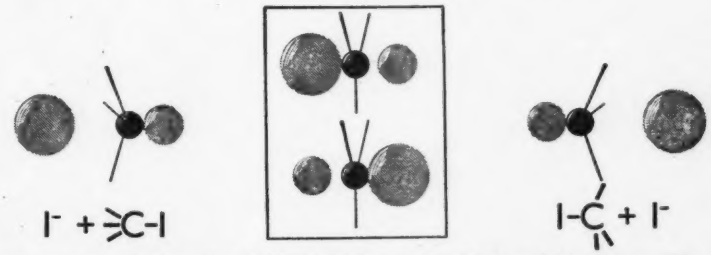


FIGURE 4 – *Configuration de l'état initial et final de l'échange ionique $I^- + RI = IR + I^-$. Entre les deux on voit l'état de transition avant le transfert ionique (haut) et après (bas).*

provoqueront un empêchement stérique notable dans ce genre de réaction.

L'existence de ces facteurs fut admise, d'une manière générale, aussitôt que la théorie de transfert électronique vit le jour; en effet, en 1931, Meer et Polanyi avaient compris l'importance décisive de l'empêchement stérique dans les réactions de ce genre: ils expliquaient la décroissance de la vitesse de substitution ionique pour la série des halogénures C_2H_5-, C_3H_7- *sec.*, C_4H_9- *tert.* par le fait que le remplacement successif des atomes d'hydrogène par des groupes méthyles plus volumineux crée un empêchement stérique croissant.

D'autre part, on a calculé en détail des énergies d'activation au moyen de cette théorie, et les résultats des premiers calculs, relatifs à des réactions d'échange du type $I^- + CH_3I = ICH_3 + I^-$ pour lesquelles on n'a pas à tenir compte de l'empêchement stérique, concordaient assez bien avec l'expérience [4]. Certes, les valeurs calculées tendaient bien, une fois de plus, à dépasser les valeurs observées, sans doute parce que l'énergie de résonance de l'état de transition est négligée.

Pour fouiller plus à fond les réactions de ce genre, il fallut attendre qu'on eût trouvé des méthodes pour calculer l'effet de l'empêchement stérique sur les vitesses de réaction, ce qui fut effectué, en tenant compte du rayon des atomes substituants, déterminé par van der Waals [20]. Le dessin (figure 5) montre la manière dont les radicaux méthyles attachés au carbone α du chlorure de butyle *tert.* gênent l'avance d'un ion Cl^- vers le centre de réaction. Les radicaux sont représentés ici comme on les voit dans les modèles bien connus de Fisher: la partie extérieure des atomes a été agrandie de 0,6 à 0,8 Å proportionnellement à leur rayon atomique dérivé des longueurs de liaison.

A. G. Evans a récemment appliqué ces principes en détail aux observations connues [21]. Il est clair qu'en remplaçant un atome d'hydrogène d'un halogénure de méthyle, on gêne la substitution ionique parce qu'on crée ordinairement un empêchement stérique dont l'effet dépasse largement tout affaiblissement simultané de la liaison carbone-halogène, qui, en soi, faciliterait la réaction. Il en est toujours ainsi quand on remplace par des groupes méthyles les hydrogènes au centre de carbone, mais dans deux cas au moins cette loi n'est pas valable: il a été démontré en effet que la substitution par les radicaux phényle et vinyle ne provoque pas d'empêchement stérique appréciable, alors qu'on sait qu'elle affaiblit considérablement l'énergie de la liaison carbone-halogène. Par conséquent, dans ces cas-là — halogénures des radicaux benzyle et allyle — la substitution doit être beaucoup plus rapide que pour l'halogénure d'éthyle, ce que l'expérience confirme. La théorie permet de conférer à tous ces facteurs une valeur semi-quantitative, et les résultats obtenus concordent raisonnablement avec l'expérience.

Lorsqu'il s'agit de radicaux comportant des groupes négatifs, il se produit une accélération semblable, due à la résonance supplémentaire de l'état de transition, tout comme nous l'avons vu dans la réaction de la flamme de sodium; l'électron de l'ion qui attaque joue ici le rôle de l'électron de l'atome de sodium [15]. Ces phénomènes devraient être étudiés plus à fond, mais en attendant, nous pouvons conclure qu'il intervient dans la substitution ionique des halogénures organiques un autre facteur important, en plus de ceux qui règlent la vitesse de la réaction de la flamme de sodium: c'est l'empêchement stérique causé par la présence de substituants volumineux sur le carbone α. Cet effet l'emporte presque toujours sur ceux qui découlent des changements dans les énergies de liaison et qui ordonnent les réactivités dans la flamme de sodium.

LA SOLVOLYSE UNIMOLÉCULAIRE

La solvolyse unimoléculaire des halogénures organiques est un genre de réaction qui se prête bien aussi à l'examen systématique de la réactivité dans une série de composés organiques, et dont le mécanisme s'interprète de façon satisfaisante sous l'angle du transfert électronique. Ingold et son école ont prouvé que cette réaction est amorcée

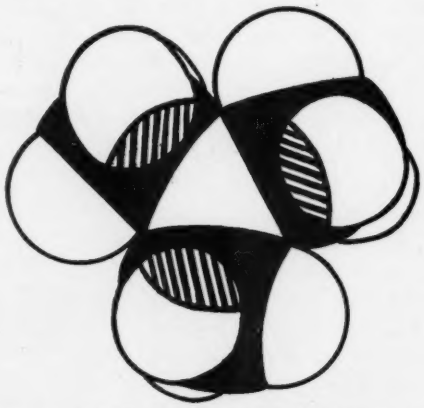


FIGURE 5 – *Modèle de la transition du chlorure de butyle* tert. *dans la réaction* $Cl^- + (CH_3)_3C.Cl = Cl.C(CH_3)_3 + Cl^-$. *Les atomes d'hydrogène sont hachurés pour indiquer la pénétration des particules Cl.*

par une dissociation électrolytique qui en règle le déroulement: l'halogénure donne un ion carbonium positif et un ion halogène négatif, $RX = R^+ + X^-$; ensuite, l'ion carbonium réagit avec le solvant et donne les produits stables de la solvolyse.

Il est impossible, dans ce cas-ci, de faire un schéma complet de l'arrangement atomique à l'état initial et final, car la production d'une paire d'ions à partir de deux atomes neutres nécessite forcément une réorganisation très étendue des molécules du solvant; nous pouvons bien représenter les ions, mais non leurs couches de solvatisation. La figure 6 (haut) dépeint la configuration des particules centrales — le carbone α et l'halogène — dans l'état initial et final du processus primaire de la solvolyse unimoléculaire.

On voit, une fois de plus, que la réaction provoque l'extension de la liaison C-X, puisque l'ion X^- est plus gros que l'atome X dont il provient; certes, en même temps, l'atome de carbone a rapetissé en perdant un électron, ce qui réduit quelque peu cette extension. Un fait beaucoup plus important, par contre, lorsqu'on compare cette réaction aux deux précédentes, est que l'ionisation au centre de carbone crée deux grandeurs nouvelles, l'énergie d'ionisation (I) du radical, et l'énergie de solvatisation (S^+) de l'ion carbonium résultant.

Le graphique d'énergie pour cette réaction est facile à décrire (bas de la figure 6). L'état initial se déduit de nouveau de la courbe indiquant la variation de l'énergie due à l'extension de la liaison C-X. Pour l'état final nous avons une courbe nouvelle, donnant l'énergie des ions R^+ et Cl^- dans un solvant. A l'intersection des deux courbes le transfert électronique a lieu sans changement d'énergie, ce qui, selon notre théorie, caractérise l'état de transition; là, de plus, l'énergie Q de l'état de transition, mesurée à partir de l'état initial, nous donne l'énergie d'activation de la réaction. Ce graphique montre que Q ne diffère pas beaucoup de l'énergie de dissociation électrolytique ED, qui est aussi indiquée sur le dessin [23]. C'est donc cette dernière que nous prendrons comme mesure de Q.

Cette façon de trouver l'énergie d'activation d'une solvolyse unimoléculaire amène tout naturellement l'expression suivante:

$$Q = D + I - E - S^- - S^+,$$

où D est l'énergie de la liaison C-X, I le potentiel d'ionisation du radical R, E l'affinité électronique de l'halogène X, S^- l'énergie de solvatisation de

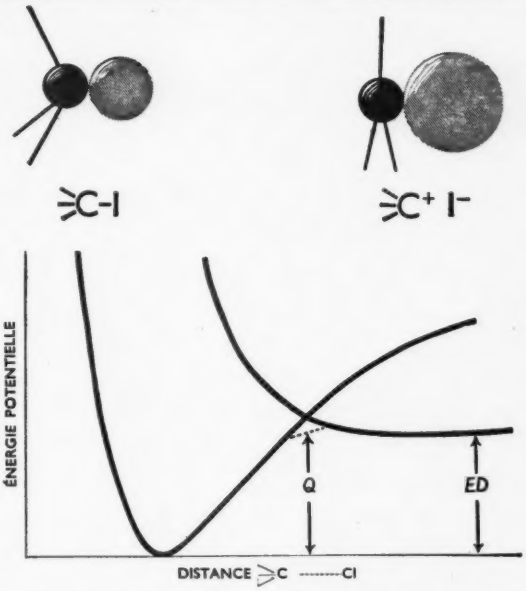


FIGURE 6 - *Illustration de la réaction ionique $RI = R + I^-$.*

l'ion halogène X^- et S^+ celle de l'ion carbonium R^+. Si l'on a une série de composés R-X, R′-X, etc., contenant le même halogène, la variation de Q dépendra de celle de la grandeur $D + I - S^+$.

Cette théorie vit le jour en même temps que celle du transfert électronique [4]; à l'époque, on était fondé à croire que le potentiel d'ionisation des radicaux était constant [23], mais il en est résulté de grandes difficultés lorsque la théorie fut appliquée expérimentalement. La théorie semblait surtout incapable d'expliquer l'accélération frappante de la solvolyse (plus d'un million de fois la vitesse originale) observée par Ingold dans la série éthyle, *iso*propyle, butyle *tert.* Ce n'est que récemment que A. G. Evans [21] a trouvé la solution du problème, en déduisant des observations de physiciens américains que le potentiel d'ionisation I des radicaux organiques peut varier entre des limites beaucoup plus grandes que celles qu'on croyait auparavant. A. G. Evans a résumé cet état de choses dans la table (p. 10), qui s'applique aux halogéno-alcanes en solution aqueuse.

HYDROLYSE UNIMOLÉCULAIRE DES HALOGÉNO-ALCANES

Comme l'indique la dernière colonne, le calcul prédit que l'énergie d'activation (au zéro absolu) tombera de 63 kcal quand on passe d'un bout à

Radical	*D*	*I*	S^+	$(D + I - S^+)$	ΔQ
CH_3 ..	54·0	232	82	204	30
CH_3CH_3 ..	52·0	200	78	174	22
$CH(CH_3)_3$	46·5	179	74	152	11
$C(CH_3)_3$ ..	45·0	165	69	141	

l'autre de la série. Malgré leur caractère approximatif, il est clair toutefois que ces calculs permettent d'expliquer de façon satisfaisante pourquoi la solvolyse s'accélère tellement quand on attache des groupes méthyles au carbone. La chute du potentiel d'ionisation, de 232 à 165 kcal/mol paraît en être la cause, tandis que celle de l'énergie de solvatisation de l'ion carbonium produit l'effet contraire; la chute de S^+ est due à l'action protectrice des substituants volumineux unis au carbone α, et constitue donc une sorte d'empêchement stérique.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Il semble donc qu'un nombre croissant de paramètres règlent les énergies d'activation des trois réactions que nous avons envisagées successivement. Pour les réactions de la flamme de sodium, Q dépendait surtout (dans les cas simples) de l'énergie de la liaison R-X. Pour la réaction de substitution ionique il fallut ajouter l'influence puissante de l'empêchement stérique. Enfin, pour la solvolyse unimoléculaire il faut tenir compte, en outre, de la variation du potentiel d'ionisation du radical R.

Sans doute, même dans notre sélection de réactions fort simples, les complications semblent la règle, mais il y a deux points au moins que je considère comme acquis: l'un, que les principes qui gouvernent le mécanisme des réactions chimiques nous sont apparus clairement; l'autre, qu'il paraît possible d'expliquer à peu près les vitesses observées pour plusieurs réactions différentes.

BIBLIOGRAPHIE

[1] POLANYI, M., et WIGNER, E. *Z. Phys. Chem.*, **139**, A, 439, 1928 (Haber Band).

[2] LONDON, F. *Probleme der modernen Physik* (Sommerfeld Festschrift), 1928, p. 104 (S. Hirzel, Leipzig). Voir aussi *Z. Elektrochem.*, **35**, 552, 1929.

[3] EYRING, H., et POLANYI, M. *Z. Phys. Chem.*, **B**, **12**, 279, 1931.

[4] OGG, R. A., et POLANYI, M. *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 604, et 1375, 1935.

[5] SZWARC, M. *Nature*, **160**, 403, (1947); *J. Chem. Phys.*, **16**, 128, 1948.

[5a] BEWAVE, M. (à paraître dans le *J. Chem. Phys.*).

[6] BUTLER, E. T., et POLANYI, M. *Trans. Faraday Soc.*, **39**, 19, 1943.

[7] ROSSINI, F. D. *J. Res. Nat. Bur. Stand. Wash.*, **13**, 29, et 189, 1934.

[8] BAUGHAN, E. C., et POLANYI, M. *Nature*, **146**, 685, 1940.

[9] UBBELOHDE, A. R., et MACKLE, H. *Nature*, **160**, 303, 1947; et *Chem. Ind. Rev.*, p. 806, décembre 1947.

[10] CARSON, A. S., HARTLEY, K., et SKINNER, H. A. *Nature*, **161**, 725, (1948); *Proc. Roy. Soc.* (sous presse).
SKINNER, H. A. *Chem. Ind. Rev.*, p. 806, décembre 1947.

[11] Communiqué avec l'autorisation de Imperial Chemical Industries Ltd., Billingham.

[12] D'après des conférences publiques du Professeur M. G. EVANS; la matière serait en voie de publication.

[13] EVANS, A. G., et EVANS, M. G. *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 1400, 1935.
EVANS, M. G., et WARHURST, E. *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 593, 1939.

[14] EVANS, M. G., et POLANYI, M. *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 11, 1938.

[15] *Idem. Nature*, **148**, 436, 1941.
EVANS, A. G. *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 384, 1944.

[16] WARHURST, E. *et coll.*, Résultats non publiés.

[17] MEER et POLANYI. *Z. Phys. Chem.*, **B**, **19**, 164, 1932.
Voir aussi POLANYI, M. *Atomic Reactions*, p. 61 (Williams & Norgate, 1932).

[18] BERGMANN, E., POLANYI, M., et SZABO, A. L. *Z. Phys. Chem.*, **B**, **20**, 161, 1933.
Voir aussi *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 843, 1936, et OLSON, A. R., et LONG, F. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1294, 1934.

[19] HUGHES, E. D. *et coll.*, *J. Chem. Soc.*, 1525, 1935; 1173, 1936; 209, 1938.

[20] EVANS, A. G., et POLANYI, M. *Nature*, **149**, 608, 1942.

[21] EVANS, A. G. *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 719, 1946, et *The Reactions of Organic Halides in Solution* (Manchester University Press, 1946).

[22] HUGHES, E. D., INGOLD, C. K., et PATEL, C. S. *J. Chem. Soc.*, p. 526, 1933. Pour plus de références, voir « General Discussion on the Mechanisms of Organic Reactions in Liquid Systems », *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 601, 1941.

[23] BAUGHAN, E. C., EVANS, M. G., POLANYI, M. *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 377, 1941.

[24] HIPPLE et STEVENSON. *Phys. Rev.*, **63**, 121, 1943; *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1590, 2766, 2769, 1942.

Le Capitaine James Cook

SIR MAURICE HOLMES

Le capitaine James Cook, dont le célèbre trois-mâts a prêté son nom à notre revue, a dressé la carte d'une grande partie de l'océan Pacifique, de l'Australie et de la Nouvelle-Zélande, et il fut le promoteur de l'hydrographie scientifique. Sir Maurice Holmes décrit ici les faits principaux de la vie de ce grand navigateur. Le tableau de l'*Endeavour* par le Commandant Rowland Langmaid (la planche de la page 14 en est la reproduction) est basé sur un dessin de l'époque et sur toutes les données authentiques possibles.

La vie de James Cook prouve abondamment qu'une humble naissance ne compte pas si l'on possède une bonne constitution, un cœur vaillant et des nerfs solides. Son père était un travailleur agricole; lors de la naissance de James — le 27 octobre 1728 — il travaillait à Marton, près de Middlesbrough. C'est là que James apprit l'alphabet, puis, son père étant devenu régisseur d'une ferme près de Great Ayton, il y fit son école primaire. En 1745 il est garçon de courses à l'épicerie Saunderson, au petit village côtier de Staithes. Il y sent l'appel de la mer, et fait son apprentissage chez Mr Walker, un affréteur de charbon de Whitby. Au cours des huit années qui suivent, il acquiert de l'expérience, tout en étudiant la géométrie et les rudiments de la navigation lorsque le bateau de son patron n'est pas en mer: tout cela lui viendra bien à point dans les années à venir.

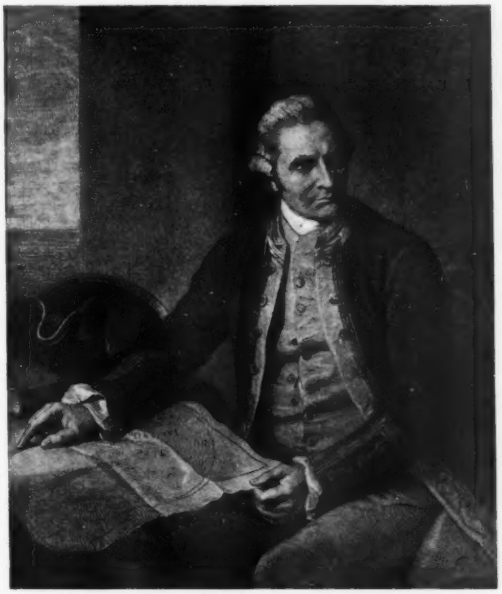


FIGURE 1 – *Gravure de James Cook par Sherwin, d'après un portrait de N. Dance. David Sambwell* (Récit de la mort du Capitaine James Cook, 1786) *dit que la ressemblance est excellente, et que c'est même le seul bon portrait que l'on ait de lui.*

En 1755 Mr Walker lui offre le commandement de son navire le plus moderne, mais Cook préfère s'engager dans la Royal Navy comme matelot de deuxième classe, car, dit-il plus tard, « j'avais envie de tenter ma chance de cette manière-là ». Son premier navire fut l'*Eagle*, et, peu après qu'il l'eût rallié, le Capitaine (plus tard Sir Hugh) Palliser en reçut le commandement; Palliser eut d'ailleurs une très grande influence sur la carrière de Cook et devait devenir son ami intime. Les années de service de Cook sur l'*Eagle* coïncidèrent avec les premières années de la Guerre de Sept Ans. Après deux ans d'action, il fut promu commandant du *Pembroke* et partit pour Louisbourg. Ceci lui fournit l'occasion de faire de l'hydrographie, car il devait relever le cours du St Laurent; il exécuta cette tâche si brillamment qu'il obtint une prime spéciale de 50 livres, ce qui l'encouragea à poursuivre d'autres travaux similaires après son retour en Angleterre.

C'est ainsi qu'en 1763 nous le trouvons occupé à dresser la carte côtière de Terre-Neuve où Palliser, nommé gouverneur de l'île, viendra le rejoindre l'année suivante. Quatre ans durant, Cook mène le même genre de vie, passant l'hiver en Angleterre et le restant de l'année à Terre-Neuve; cependant, cette période est marquée par un incident qui influencera fortement sa carrière. En effet, en 1766 il fait l'observation d'une éclipse de soleil près du cap Ray, et il la communique à la Royal Society qui la publie dans ses *Transactions*. Deux ans plus tard cet incident ainsi que le long apprentissage de Cook comme hydrographe vont porter leurs fruits. En 1768, Cook entreprend son premier voyage autour du monde.

FIGURE 2 – *Le* Resolution *et le* Discovery *dans la passe de la Reine Charlotte, Nouvelle-Zélande. D'une aquatinte de Piringer, d'après J. Cleveley.*

FIGURE 3 – *La mort de Cook, dessin sur verre, d'après le tableau de G. Carter.*

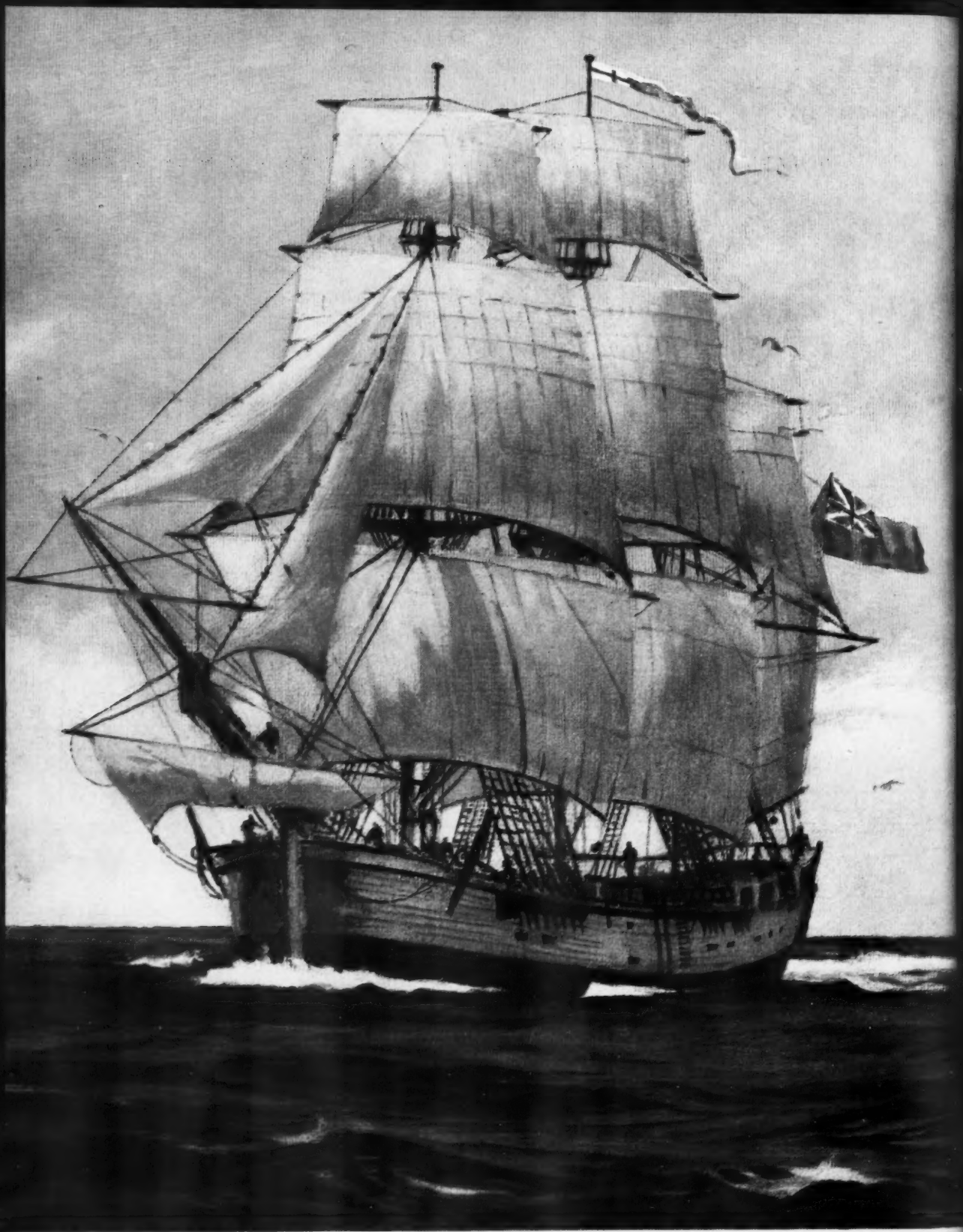


FIGURE 4 – Endeavour. *Etude d'imagination, réalisée pour cet article par R. Langmaid et basée sur toutes les données authentiques possibles.*

PREMIER VOYAGE, 1768–71

Les motifs à la base du premier tour du monde de Cook étaient à la fois scientifiques, géographiques et impérialistes. On savait qu'en 1769 il y aurait un passage de Vénus devant le disque du soleil, dont l'observation précise permettrait de mesurer la distance entre la terre et le soleil, et qu'une telle occasion ne se représenterait plus avant un siècle. La Royal Society sollicita donc du Roi une subvention de 4.000 livres afin d'envoyer une expédition à l'endroit approprié où l'observation requise pourrait se faire. Cette proposition plaisait fort au gouvernement qui tenait à déraciner une fois pour toutes la théorie, chère aux géographes en pantoufles, selon laquelle il devait exister un Continent Méridional inconnu, qui ferait contrepoids à la masse de terre connue au nord de l'équateur; il tenait surtout — s'il y avait réellement de nouvelles terres à découvrir et à annexer — à ce qu'elles revinssent à la Grande-Bretagne et non à la France.

La requête de la Royal Society fut donc bien accueillie et la subvention nécessaire accordée. Mais qui commanderait l'expédition ? L'essentiel était que le commandant fût un officier de marine, un hydrographe expert et qu'il eût des notions d'astronomie; qui donc, mieux que Cook, remplissait ces conditions ? Le 25 mai 1768, sur la recommandation de Palliser, il recevait le commandement de l'expédition avec le grade de lieutenant de vaisseau. On lui donna carte blanche pour le choix du navire; en prévision des échouements et des réparations sur la terre ferme, il choisit un type qui lui était très familier, le charbonnier de Whitby, et ce navire allait acquérir l'immortalité sous le nom d'*Endeavour*.

Voici brièvement quelles étaient les instructions de Cook: observer à Tahiti le passage de Vénus, puis, voguer vers le sud jusqu'à 40° de latitude et rechercher le continent inconnu entre cette latitude et 35° jusqu'à ce qu'il le trouve ou qu'il rencontre la Nouvelle-Zélande, dont Tasman avait dressé une petite partie de la carte. S'il ne découvrait pas de continent, il devait explorer la côte de la Nouvelle-Zélande et rentrer par Le Cap ou le cap Horn. Il annexerait les pays inexplorés au nom du Roi, pour autant que les indigènes y consentent. Cook mit à la voile le 25 août 1768; l'accompagnaient, entre autres, l'astronome Green et le jeune Joseph Banks, plus tard président de la Royal Society pendant de nombreuses années. Le passage de Vénus fut correctement observé indépendamment par Cook et par Green, puis, ayant découvert les îles de la Société à l'ouest, et dressé leur carte, Cook piqua vers le sud. Ne voyant aucune trace du continent hypothétique, il se dirigea vers la Nouvelle-Zélande, qui, d'après certains, en formait une extrémité. Cette théorie fut réduite à néant lorsque Cook eut fait le tour complet des deux îles.

Cook aurait dû alors rentrer par Le Cap ou le cap Horn, mais, profitant de la liberté que ses instructions lui laissaient, il décida de se diriger vers l'ouest jusqu'à sa rencontre avec la côte orientale encore inexplorée de l'Australie, et de la remonter vers le nord. S'il avait pu prévoir les périls effroyables de ce voyage, tantôt au-dedans, tantôt au-dehors de la Grande Barrière de Récifs, et comment l'*Endeavour*, en échouant, n'échapperait que de justesse au naufrage, il aurait peut-être changé d'avis. Quoi qu'il en soit, après avoir débarqué à Botany-Bay, il reprit sa course vers le nord, prit possession de la côte orientale de l'Australie, confirma que la Nouvelle-Guinée était séparée de l'Australie (un point douteux jusque-là), et atteignit Batavia. Là, la malaria et la dysenterie firent des ravages, et l'*Endeavour* retourna en Angleterre avec un groupe tristement décimé. Cook avait fait tout ce qu'on lui avait demandé, et plus que cela. Il avait observé le passage, dressé la carte de la Nouvelle-Zélande, et démontré que le Continent Méridional, pour autant qu'il existât, avait bien moins d'étendue que ses protagonistes le prétendaient. En outre, il avait déterminé la carte de la côte est de l'Australie et confirmé l'existence du détroit de Torres.

DEUXIÈME VOYAGE, 1772–5

Bien que, comme on l'a vu, Cook eût fortement ébranlé les faiseurs de continents, il n'avait cependant pas entièrement détruit leur thèse; ils prétendaient, en effet, qu'une terre de l'Atlantique sud, aperçue dans le brouillard en 1739 par Bouvet de Lozier, pouvait fort bien appartenir à leur continent. Bouvet avait situé cette terre à 54° 00′ lat. S, 11° 20′ long. E, et l'avait appelée Cap de la Circoncision. Cook reçut pour mission de s'y rendre par Le Cap, de s'assurer si elle faisait partie du continent, et, dans ce cas, de l'explorer et d'en prendre possession. Si c'était une île, ou s'il ne trouvait rien, il devait pousser aussi loin que possible vers le sud, et, tournant vers l'est, faire le tour du globe à la latitude la plus élevée qu'il pourrait atteindre.

Se souvenant des accidents du premier voyage, Cook n'osa pas se fier à un seul navire: il en

choisit deux, de Whitby, le *Resolution* et l'*Adventure* (capitaine Fourneaux). Deux naturalistes, les Forster père et fils, et deux astronomes, Wales et Bayly, accompagnaient l'expédition. Les navires partirent le 13 juillet 1772, et, après son départ du Cap le 22 novembre, Cook commença une longue et laborieuse recherche du cap de la Circoncision. Ayant conclu que, même si cette terre existait, elle ne pouvait appartenir à un continent, Cook piqua vers l'est et commença sa circumnavigation. Le 17 janvier 1773, pour la première fois dans l'histoire, le cercle antarctique était traversé; puis Cook continua vers l'est jusqu'à ce qu'il eût contourné plus du tiers du globe. La glace et le brouillard étaient deux dangers presque continuels, et il n'est guère surprenant que les navires se soient séparés, temporairement d'abord, puis pour de bon. La saison et la nécessité de faire des réparations amenèrent Cook dans la passe de la Reine Charlotte, plus au nord, puis il reprit sa tâche: comme la carte de son voyage le démontre, il réussit à faire le tour du monde à la plus haute latitude méridionale possible. Il est vrai qu'il ne découvrit pas le cap de la Circoncision, mais Bouvet l'avait très mal reporté sur sa carte: connue aujourd'hui sous le nom d'île Bouvet, cette terre se trouve à 54° 26′ lat. S et 3° 24′ long E. Il ne découvrit pas de continent méridional, parce qu'un continent pareil, avec les 50 millions d'habitants et les grandes richesses qu'on lui attribuait, n'existe pas; pourtant, si Cook avait pu aller à quelques centaines de kilomètres plus au sud encore, il aurait rencontré le désert inhabité de l'Antarctique.

Si Cook ne put découvrir un continent, cet échec était compensé à ses yeux par sa victoire entière sur le scorbut, un succès, écrivait-il, « qui rendra ce voyage remarquable pour toute personne bienveillante, lorsque les disputes à propos du continent méridional auront cessé de capter l'attention et de diviser les philosophes. » Cook décrivit sa méthode dans une communication à la Royal Society, qui lui décerna la médaille Copley. En résumé, il insistait sur l'usage régulier de produits antiscorbutiques, sur la propreté corporelle de ses hommes et de leurs vêtements, sur la ventilation de ses navires, sur l'obligation de prendre de l'eau fraîche autant que possible et de ne pas laisser ses hommes inoccupés.

Peu après son retour, Cook fut promu capitaine de vaisseau et reçut une sinécure comme capitaine de l'hôpital de Greenwich, avec résidence officielle et 200 livres par an; mais cette retraite respectable et oisive ne devait durer, car le sort en avait décidé autrement.

TROISIÈME VOYAGE, 1776–80

Ayant finalement détruit une théorie séculaire, celle du Grand Continent Méridional, l'Amirauté tenait beaucoup à résoudre une autre question qui depuis longtemps intriguait les géographes et les explorateurs: y avait-il un passage septentrional reliant le Pacifique et l'Atlantique? Si une telle route existait, elle serait bien plus courte que l'autre par le cap Horn ou par le détroit de Magellan. L'Amirauté estimait qu'on ne pouvait décemment inviter Cook à diriger une nouvelle expédition, mais dès qu'il en entendit parler il s'offrit à exécuter le projet. Les navires furent de nouveau du type Whitby: le *Resolution*, qui avait servi au voyage précédent, et le *Discovery* (Capitaine Clerke).

Le programme de Cook, en bref, était d'aller par Le Cap à Tahiti ou aux îles de La Société, où il rapatrierait un indigène dénommé Omai que Fourneaux avait ramené lors du deuxième voyage, ensuite de se diriger vers la côte américaine jusqu'à 45° N environ, et de remonter vers 65° où il rechercherait un passage menant à la baie d'Hudson ou à celle de Baffin. S'il n'en trouvait point, il hibernerait au Kamtchatka. L'année suivante, il recommencerait plus au nord, afin de trouver un passage nord-est sur l'Atlantique, ou encore, un passage nord-ouest contournant la Sibérie et la Russie septentrionale.

Le *Resolution* partit le 12 juillet 1776, le *Discovery* le 1er août. En arrivant à Tahiti, Cook pensa qu'Omai serait plus heureux dans une des îles de La Société et il le débarqua à Huahine. Il se dirigea ensuite vers le nord, et le 18 janvier 1778 il aperçut la première île d'un groupe qu'il dénomma îles Sandwich. En mars il jeta l'ancre dans la passe de Nootka, sans se douter que Vancouver était une île. Tout en voguant vers le nord, il observait soigneusement la côte pour repérer la moindre ouverture qui se prolongerait par une passe; il essaya vainement la seule qu'il rencontra (la Crique de Cook), et les navires repartirent pour le détroit de Béring où ils arrivèrent en août.

La saison étant fort avancée, il remit à plus tard la recherche du passage, et résolut d'aller aux îles Sandwich. Le 30 novembre il aperçut une nouvelle île, Hawaï, qui était nettement la plus étendue du groupe. Après en avoir dressé la carte, il jeta l'ancre dans la baie de Kealakekua. Les indigènes l'ayant pris pour la réincarnation

d'un de leurs dieux, l'adorèrent comme tel et lui fournirent tout ce qu'il lui fallait. En février 1779 Cook quitta l'île pour reprendre son entreprise, mais quelques jours plus tard le grand mât du *Resolution* se brisa, et il fallut retourner à Kealakekua. Les indigènes, qui s'étaient pratiquement dépouillés pour lui, se montrèrent moins aimables, et dans la nuit du 13 février ils volèrent le canot du *Discovery*. Cook voulut user d'un stratagème qui lui avait souvent réussi en pareil cas: inviter le roi à bord et le garder comme otage jusqu'à la restitution du canot. Le roi était d'accord pour rendre le canot, mais son peuple s'efforça de le faire changer d'avis, et, tandis qu'il hésitait, on apprit qu'un chef avait été tué en essayant de quitter la baie en canot. Le désordre s'ensuivit et les indigènes attaquèrent l'escorte de fusiliers. Tant que Cook leur fit face, ils n'osèrent pas le toucher, mais, comme il se tournait vers les navires pour faire cesser le feu, il fut poignardé à mort dans le dos.

Dans ce dernier voyage, Cook n'avait pas accompli sa mission — ce qui était impossible d'ailleurs — mais en revanche il avait porté sur la carte le Pacifique nord et les îles Sandwich.

Ses contributions à la somme des connaissances humaines sont si frappantes et les horizons qu'il a découverts si étendus, que tout effort pour les résumer serait voué à l'échec. Du point de vue géographique il a tiré le rideau qui cachait le Pacifique, et rayé de la carte, une fois pour toutes, le fameux Grand Continent Méridional; en échange il nous a donné la côte est de l'Australie, les détails essentiels de la Nouvelle-Zélande telle que nous la connaissons aujourd'hui, une première vision du cercle antarctique et les îles Sandwich.

Malgré son instruction rudimentaire, il acquit des connaissances très vastes en mathématiques, en astronomie, et en d'autres sciences, qu'il étudia tout seul pendant ses loisirs; en outre, il avait un don inné pour le dessin. Il possédait véritablement l'esprit scientifique, et son but était toujours de rendre service à la géographie, à la navigation ou aux autres sciences. Bien que des astronomes lui fussent adjoints dans ses expéditions, c'était lui-même qui organisait les diverses observations à faire. Il se servit de sa première observation, celle d'une éclipse du soleil en 1776, pour fixer la longitude du lieu d'observation.

Les latitudes et longitudes des lieux qu'il visitait étaient déterminées soigneusement au moyen d'observations astronomiques. A ses deux derniers voyages, il avait avec lui une copie, faite par Larcum Kendall, du chronomètre n° 4 de Harrison, et, à plusieurs reprises dans son journal, il parle avec gratitude de « notre guide infaillible, la montre ». Ses positions étaient plus précises que celles des navigateurs qui l'avaient précédé: il trouva nombre d'erreurs grossières dans les positions de ces lieux, et il en améliora grandement les cartes.

Ainsi que divers hydrographes de la Royal Navy l'ont reconnu, Cook est sans contredit l'inventeur de l'hydrographie scientifique. Il délimita soigneusement des côtes, fit de nombreux sondages et détermina correctement la profondeur des passes. En son temps, nulle carte n'égalait la précision et l'excellence des siennes. Il enregistra fréquemment la variation du pôle magnétique, et nota la nature des marées en diverses régions. Au cours de ses voyages à l'extrême sud, il observa l'aurore boréale, et ce n'est certes pas un de ses moindres mérites que d'avoir vaincu le scorbut, et prouvé que ce fléau, grand ravageur de vies humaines, ne doit pas nécessairement accompagner les longs voyages en mer. En 1776 il fut élu Membre de la Royal Society.

La réussite de Cook provient de ce qu'il n'avait jamais qu'un seul but en vue, et de son énorme capacité d'effort. Fidèle à la devise de son blason, *Nil intentatum reliquit*. Ces qualités n'ont rien de tapageur, mais c'étaient précisément celles qu'il lui fallait dans ses entreprises, et elles s'accordent bien avec les noms de ses navires: *Endeavour*, *Resolution*, *Adventure* et *Discovery*.

De la forme des feuilles et de leur rapport avec l'âge physiologique des plantes

ERIC ASHBY

Le Professeur Ashby a remarqué que les changements de forme d'une feuille à l'autre sur une même tige pose quatre problèmes principaux: l'influence des différences locales dans la division des cellules et leur développement; la base physique et chimique de ces différences; l'influence du milieu et le rapport avec la maturité de la plante. Le présent article discute et illustre ces deux derniers problèmes. Les techniques modernes permettent d'espérer une explication à l'origine et à la signification de la forme de la feuille.

Depuis que Théophraste a décrit les variations de forme des feuilles de lierre[1] on a fait des travaux sur les observations et les théories relatives à la forme des feuilles. Les botanistes à la fin du XIXème siècle croyaient que l'ontogénie de la forme des feuilles chez les individus récapitulait la phylogénie de la forme des feuilles dans les groupes taxonomiques auxquels ces individus appartenaient. Au début du XXème siècle ces vastes généralisations s'étaient évanouies et les botanistes modernes ont hérité d'une foule d'observations sur la forme de la feuille, mais qu'aucune hypothèse satisfaisante ne coordonne.

Récemment il y a eu un renouveau d'intérêt pour la morphologie des plantes. La détermination de la forme et du dessin des plantes est maintenant étudiée avec les techniques de la génétique et de la physiologie. Un des aspects de ce renouveau, à savoir l'étude de la morphogénèse des fougères, à l'endroit des méristèmes, a déjà été discuté dans ce journal.[2] Le présent article décrit un autre aspect de la question, celui des recherches modernes relatives à l'analyse de la forme des feuilles chez les plantes à fleurs.

FIGURE 1 – *Feuilles provenant de six espèces différentes de cotonnier asiatique* Gossypium arboreum. *Chaque feuille dépend d'un gène spécifique. (D'après D. Hammond,* American Journal of Botany, *avec l'autorisation des éditeurs.)*

Tout le monde sait qu'on ne trouve pas seulement des feuilles de formes différentes sur des variétés différentes, mais aussi chez une même espèce. Des différences de feuilles entre les variétés sont dues à des gènes différents. Chez le cotonnier asiatique, *Gossypium arboreum*, par exemple, il y a au moins six possibilités de formes de feuilles (figure 1) chacune sous la dépendance d'un gène spécifique. Dire que la forme de la feuille dépend des gènes, ne contribue pas beaucoup, évidemment, à éclaircir la question; on ne comprend pas le mécanisme d'action du gène et le problème de l'action des gènes sur la forme de la feuille ne pourra être résolu que le jour où le sera celui de l'action des gènes en général. Dans les premières études sur l'analyse de la forme de la feuille, il est préférable d'exclure les variations génétiques et d'étudier les variations de la forme de la feuille sur une même espèce.

L'observation des pousses d'une plante à fleurs montre que les feuilles successives sur une tige ne sont pas semblables. Quoique toutes les feuilles commencent par des amas de cellules qui se divisent (figure 6), chaque feuille adulte diffère par sa forme de la feuille qui est en dessous d'elle. Les différences ne sont pas dues au hasard; elles suivent une gradation régulière d'un nœud à l'autre. Il peut s'agir d'une augmentation du nombre de segments (comme dans le pied d'alouette, figure 8*a*), ou d'une augmentation du nombre des lobes (comme dans le volubilis,

[1] *Recherches sur les Plantes*, i, x.

[2] ENDEAVOUR, v, 17, 1946.

FIGURE 2 – *Campanule commune.*
(*a*) *Plante normale avec des feuilles jeunes et adultes.*
(*b*) *Plante ayant poussé à l'ombre.*
(*c*) *Plante provenant d'une bouture.*
(*D'après un dessin de E. H. Roberts.*)

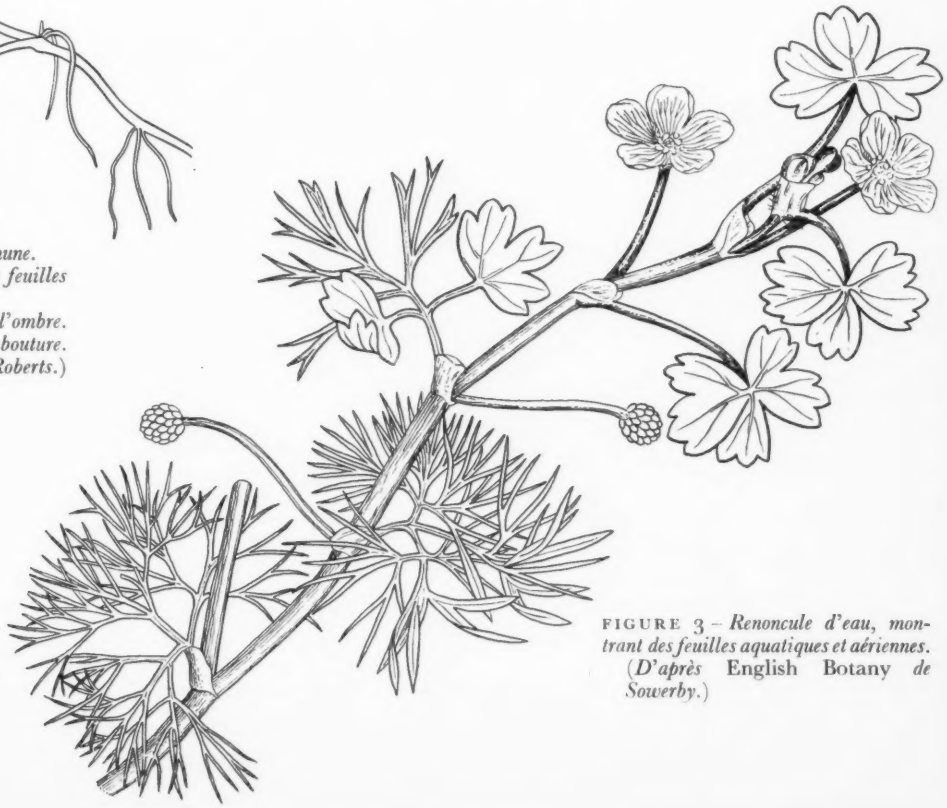
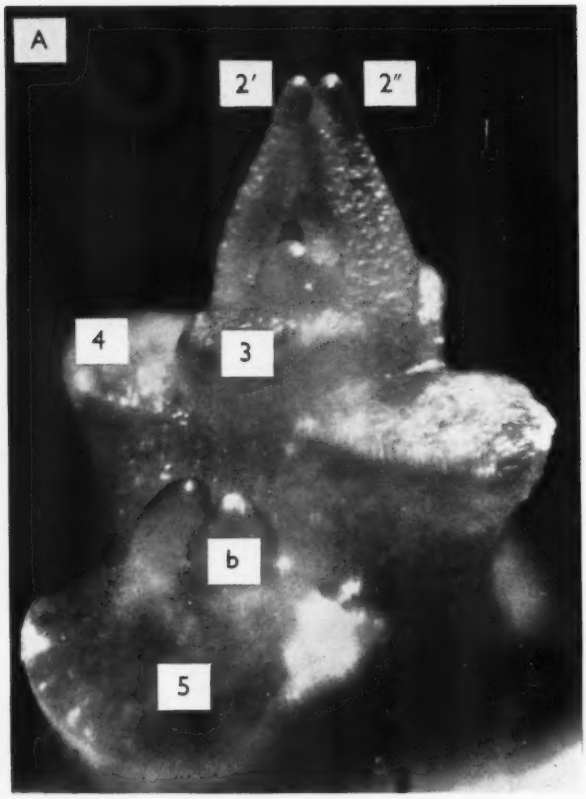


FIGURE 3 – *Renoncule d'eau, montrant des feuilles aquatiques et aériennes.* (*D'après* English Botany *de Sowerby.*)

FIGURE 4 – Eucalyptus Macarthuri, *montrant des feuilles jeunes (à gauche) et des feuilles adultes (à droite). (D'après Baker et Smith,* A Research on the Eucalyptus and their Essential Oils.)

FIGURE 5 – Sagittaria sagittifolia *avec des feuilles aquatiques flottantes et des feuilles aériennes. (D'après un dessin de E. H. Roberts.)*



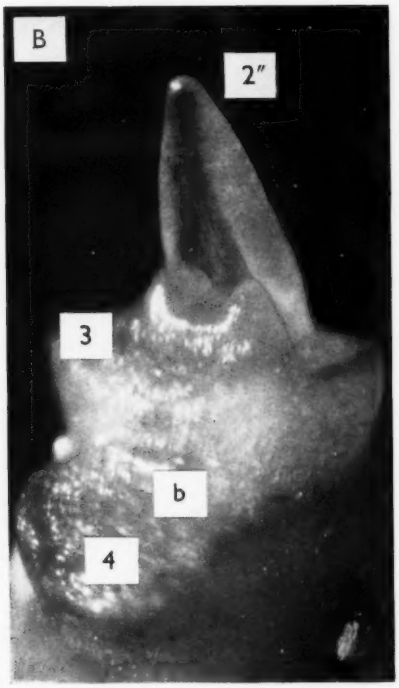


FIGURE 6 – *Premières phases du développement d'une feuille. Microphotographies du sommet d'un troène.* (A) *Les troisième, quatrième et cinquième feuilles ont été retirées. La seconde paire de feuilles* (2′, 2″) *est visible et, entre elles, une feuille de la première paire. En* b *on voit les deux premières feuilles d'un bourgeon latéral.* (B) *Une des deuxièmes feuilles* (2″) *et la première paire de feuilles.* (*Photographie du Dr B. C. Sharman.*)

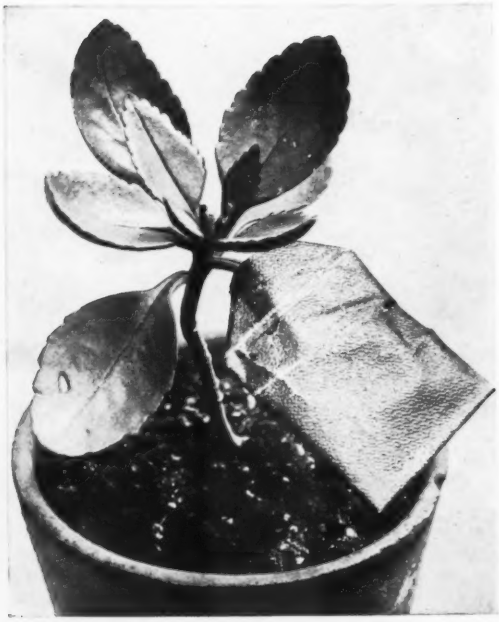


FIGURE 7 – Kalanchoë Blossfeldiana, *avec une feuille soumise à un jour de* 9 *heures. La feuille traitée produit une substance qui affecte la forme des autres feuilles.* (*Photographie par Ernest Ashby.*)

FIGURE 8 – *Feuilles successives de* (a) Delphinium ajacis, (b) *Volubilis*, (c) *Betterave à sucre.* (*Avec l'autorisation de la Cambridge University Press.*)

figure 8*b*) ou d'un changement entre les longueurs relatives de la tige de la feuille et du pétiole, en même temps qu'un changement de l'angle entre la base de la feuille et le pétiole (comme dans la betterave sucrière, figure 8*c*). Ces directions constantes peuvent s'exprimer quantitativement en représentant graphiquement des mesures appropriées de la forme de la feuille en fonction du numéro du nœud auquel la feuille apparaît. Il y a là des éléments permettant l'étude du dessin des plantes et qui varient régulièrement et quantitativement dans des tissus génétiquement homogènes.

L'étude du changement de forme de feuille à feuille sur une tige fait naître quatre problèmes principaux. Comment la forme est-elle déterminée (car elle l'est certainement), par des différences locales de la division des cellules et leur croissance ? Quelle est la base chimique et physique à la source de ces différences ? Par quel mécanisme le milieu influence-t-il la forme de la feuille? Est-ce que la forme de la feuille est en rapport avec la maturité et, dans l'affirmative, ce phénomène peut-il être utilisé comme mesure de l'âge physiologique des plantes à fleurs ?

On ne peut espérer trouver une solution prochaine à aucun de ces quatre problèmes, mais les résultats préliminaires sont assez encourageants pour justifier la continuation des recherches. Dans les limites de cet article, on ne discutera que deux de ces problèmes: les relations entre la forme de la feuille et son milieu et les relations entre la forme de la feuille et l'âge physiologique.

La campanule, *Campanula rotundifolia*, a des feuilles rondes quand elle est jeune et des feuilles allongées quand elle est plus âgée (figure 2*a*). Il y a quarante ans, Goebel, à Munich, a cultivé des campanules sous une lumière très peu intense et il a trouvé qu'elles continuaient à produire des feuilles rondes jeunes, même à l'époque de la floraison (figure 2*b*). Il supposa que la forme linéaire de la feuille correspondait à de bonnes conditions de nutrition et la forme ronde à des conditions de nutrition précaires. Avec une bonne lumière, Goebel pouvait toujours produire des feuilles allongées qui succédaient aux feuilles rondes, mais aucun traitement ne lui a permis de supprimer les feuilles rondes lorsque la plante était jeune. Il a donc conclu que les formes jeunes habituelles des feuilles étaient en rapport avec les faibles concentrations initiales des aliments chez les plantes jeunes. Goebel a trouvé que d'autres traitements qui épuisaient les réserves alimentaires, pouvaient faire reparaître des feuilles rondes, même chez des plantes âgées; des boutures prises sur une tige adulte qui porte des feuilles allongées, par exemple, donnent souvent des feuilles rondes au début de leur croissance (figure 2*c*). Ces réactions ne sont pas particulières à la campanule. Des feuilles jeunes chez d'autres plantes (par exemple chez l'eucalyptus, figure 4) peuvent reparaître si la plante est très élaguée ou cultivée très à l'ombre. Ces phénomènes ont donné naissance à une hypothèse tentante: la forme des

feuilles dans beaucoup de plantes correspond à leur état de nutrition, en particulier relativement aux hydrates de carbone et aux sels minéraux. On croyait que si les hydrates de carbone étaient épuisés, les formes jeunes primitives de feuille se placent au méristème. Cette hypothèse était conforme au comportement de certaines plantes amphibies. Certaines renoncules d'eau produisent une sorte de feuilles dans l'eau et une autre sorte dans l'air (figure 3). Il est évident que cette influence sur la forme de la feuille n'est pas due aux milieux air ou eau par eux-mêmes, mais au fait que la feuille assimile moins bien dans l'eau que dans l'air. Avec une lumière très intense et une basse température, il est possible de produire, sous l'eau, des feuilles du type aérien et certains savants prétendent avoir produit des feuilles du type aquatique dans l'air, à condition que l'air soit humide et dépourvu de gaz carbonique.

Des résultats similaires ont été obtenus à l'aide de la sagittaire, *Sagittaria sagittifolia*. Ses premières feuilles au printemps ressemblent à des rubans. Elles sont suivies par des feuilles flottantes ovales, et plus avant dans la saison par des feuilles aériennes en forme de flèche (figure 5). Une plante cultivée dans une ombre profonde et à haute température produit indéfiniment des feuilles en forme de ruban même si la plante est à peine couverte d'eau. Une plante cultivée dans des conditions normales produit ses feuilles flottantes et aériennes au point de croissance qui peut être à 30 ou 60 cm sous l'eau. Si l'on dissèque, en été, même de toutes petites feuilles au point de croissance, on trouve qu'elles sont déjà en forme de flèche. Il est évident que la forme ne correspond pas au milieu eau, mais on peut raisonnablement considérer qu'elle correspond au changement du milieu nutritif pendant la période de croissance.

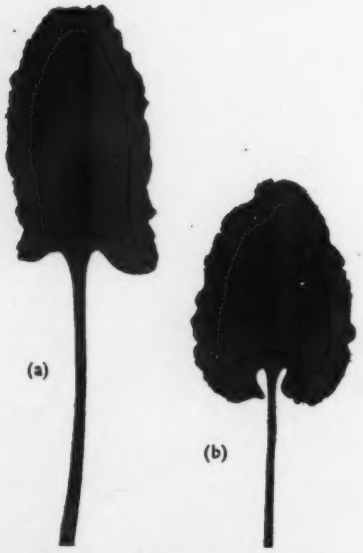


FIGURE 9 – *Seizièmes feuilles d'une betterave sucrière:* (a) *très arrosée,* (b) *non arrosée. Les deux feuilles ont à peu près le même âge réel.* (*D'après Minina,* Théorie de l'Âge cyclique et Rajeunissement, *Moscou.*)

On ne peut pas cependant extrapoler le comportement familier des plantes aquatiques, pour expliquer la gradation suivie feuille à feuille par de nombreuses plantes terrestres. Les changements de forme tels que ceux qui se trouvent figure 8 se présentent indépendamment de la concentration d'éléments nutritifs ou d'intensité lumineuse. Cependant on a récemment démontré que ce n'est pas le milieu nutritif, mais la présence de substances spécifiques qui régissent la gradation suivie par la forme de la feuille de certaines plantes. A Göttingen, pendant ces huit dernières années, Harder et ses collègues ont étudié la floraison et la morphologie des *Kalanchoë Blossfeldiana* et *Sedum kamschatkicum*, à feuilles charnues. Ils ont trouvé que dans ces plantes, à la fois la floraison, le changement graduel dans la forme et l'épaisseur des feuilles au cours de l'année sont en rapport avec la longueur relative du jour et de la nuit. Même quand une feuille est déjà en partie développée, un changement dans la longueur du jour peut changer sa forme. Harder a soumis artificiellement des feuilles isolées de *Kalanchoë* à neuf heures de jour en les recouvrant de 17 h 30 à 8 h 30 avec des sacs noirs (figure 7). A la suite de ce traitement, la feuille située tout de suite au-dessus de la feuille traitée prend le type des « feuilles des jours courts ». Harder a interprété ce phénomène comme preuve que les jours courts produisent dans les feuilles une substance spéciale agissant sur leur formation (qu'il a appelée « métaplasin »). Cette substance est capable de se répandre dans la plante et d'agir sur la forme des feuilles non encore arrivées à maturation situées au-dessus, même si les jours sont longs.

La découverte que la forme de la feuille de *Kalanchoë* dépend de la longueur relative du jour et de la nuit est conforme à des observations d'autres sources. Sur le cotonnier (*Gossypium herbaceum*) par exemple, on a établi que l'allure du changement de forme de la feuille est influencée par la longueur du jour. Les premières feuilles de certaines variétés sont entières et la quantité de dentelures augmente de feuille à feuille jusqu'à ce que soit obtenu un type de feuilles à dentelures

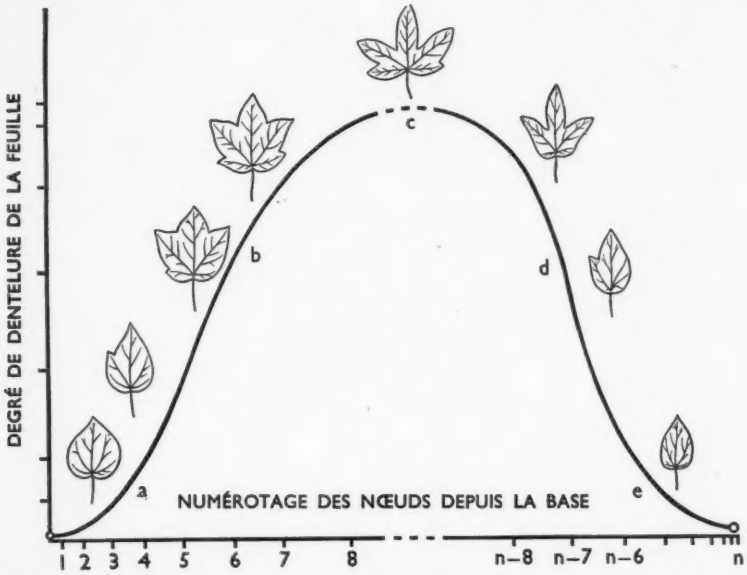


FIGURE 10 – *Diagramme servant à illustrer l'utilisation de la forme de la feuille du cotonnier pour mesurer l'âge physiologique. (D'après un dessin de E. H. Roberts.)*

maxima. L'époque de floraison correspond généralement à l'apparition de ce type de feuille. Dans les variétés à feuilles dentelées, il y a un rapport net entre le développement des dentelures à un des premiers nœuds et une floraison précoce. Le nombre de nœuds qui portent des feuilles jeunes est en relation avec la durée de la période de développement préfloral.

Le parallélisme évident que l'on a observé sur le cotonnier entre l'allure du changement de forme de la feuille d'un nœud à l'autre et l'allure à laquelle la maturité sexuelle est obtenue a conduit un botaniste russe, N. P. Krenke, à suggérer que le changement dans la forme des feuilles successives peut être utilisé pour mesurer l'âge physiologique. L'âge physiologique est, en biologie, un concept familier mais illusoire. Dire qu'un homme a l'âge qu'il sent avoir a une signification physiologique. Quoiqu'il n'y ait pas moyen d'estimer quantitativement son âge physiologique, son développement peut être mesuré par rapport à son âge réel. Mais l'âge d'une plante n'est pas une mesure très utile, car une plante s'accroît par zones localisées de méristèmes et les branches d'un arbre, par exemple, peuvent avoir dix ans à une extremité et dix minutes à l'autre. Par conséquent, toute tentative de mesure de l'âge physiologique des méristèmes, bien que ce ne soit qu'un essai, mérite une sérieuse attention.

Utilisant le cotonnier, Krenke a fait un tableau du degré de dentelure de la première, deuxième, troisième feuille, etc., sur une tige par rapport au rang du nœud, obtenant des courbes d'allure générale *abcde* (figure 10). Il a prétendu que l'allure de sa courbe représentait le degré de vieillissement de la plante: les ordonnées représentent l'âge physiologique et les abscisses les unités d'une échelle de développement distincte d'une échelle d'âge réel. Conformément à cette hypothèse, les conditions extérieures qui hâtent la floraison augmentent la pente de la courbe *ab* et la forme définitive *c* est atteinte à un nœud relativement peu élevé. Les conditions qui retardent la floraison, diminuent la pente de la courbe *ab* et la forme *c* est atteinte à un nœud plus élevé. Des plantes qui se développent dans des conditions différentes peuvent donc porter des feuilles sur des nœuds correspondants qui ont le même âge réel mais des âges physiologiques différents. Les feuilles de la racine de betterave de la figure 9 en sont un exemple. Les deux feuilles sont sur le seizième nœud et ont à peu près le même âge réel. La feuille *a* provient d'une plante arrosée qui ne mûrira que tardivement; la feuille *b* provient d'une plante non arrosée qui mûrira précocement. D'après la courbe représentant la forme des feuilles dans les betteraves sucrières (voir figure 8*c*) la feuille *b* est physiologiquement plus vieille que la feuille *a*. Il y a même une indication d'après laquelle le pourcentage de sucre dans la racine à un moment quelconque peut être estimé grossièrement d'après la forme de la dernière feuille qui s'est ouverte.

Une hypothèse aussi vaste que celle-ci ne peut être acceptée (aussi prometteuse qu'elle apparaisse) jusqu'à ce que l'on en connaisse les bases théoriques. Il n'y a, à l'heure actuelle, aucune base théorique suffisante à l'hypothèse de Krenke. Ses résultats indiquent, cependant, que, parmi les problèmes morphogénétiques, l'analyse de la forme de la feuille a une importance spéciale.

Quelques aspects de la chimie des terpènes

L. N. OWEN et SIR JOHN SIMONSEN

Les terpènes ont pour le chimiste organicien un attrait tout particulier et, bien qu'ils aient fait depuis longtemps l'objet d'études complètes et approfondies, ce domaine est loin d'avoir été exploré à fond. Les auteurs exposent ici les progrès récemment accomplis dans l'étude des monoterpènes, ainsi que la détermination de la nature véritable de l'irone, substance odorante cétonique, et la synthèse totale du pinène.

Les terpènes sont les constituants des huiles essentielles végétales et pendant bien des années on a émis des hypothèses sur les mécanismes possibles de leur biogénèse. On a montré que, à quelques exceptions près, leur structure chimique est basée sur celle de l'isoprène, C_5H_8; le limonène, par exemple, qui est un terpène monocyclique caractéristique, contient deux groupes isopréniques tandis que le cadinène, qui est un sesquiterpène,

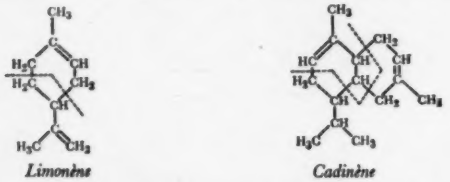


FIGURE 1 – *Structure isoprénique des terpènes.*

se compose de trois éléments de ce type (figure 1). On a suggéré récemment [1] que l'isoprène pourrait être formé dans la nature à partir d'un aminoacide, la leucine, provenant de la dégradation des protéines, et l'on est tenté, par conséquent, de considérer l'isoprène comme un précurseur possible des terpènes, tout particulièrement parce que l'on a pu transformer cet hydrocarbure, au laboratoire, en un mélange de produits contenant du géraniol, du linalol, du terpinéol, des alcools sesquiterpéniques et des polymères plus élevés [2]; il faut admettre cependant que ces réactions exigent des conditions assez violentes. D'après une théorie entièrement différente, on attribuerait l'origine des terpènes [3] à une condensation d'acides saccharique et métasaccharonique, provenant de la dégradation d'hydrates de carbone; malheureusement, ici encore, il y a peu de preuves à l'appui de cette théorie. Il est parfaitement clair cependant que la biogénèse d'un composé-clef tel que le géraniol suffirait à expliquer la formation d'un grand nombre d'autres terpènes puisque des conversions d'un corps à un autre

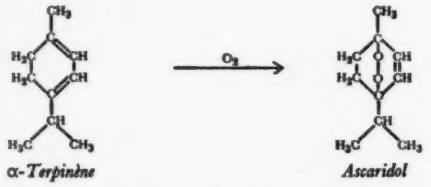


FIGURE 2 – *Synthèse de l'ascaridol.*

peuvent se produire dans des conditions relativement faciles. On en trouve un exemple particulièrement frappant dans le cas de la synthèse de l'ascaridol, réalisée récemment au laboratoire (figure 2); on y est parvenu par introduction d'oxygène dans la molécule d'α-terpinènes, en présence de chlorophylle et sous l'action de lumière ultra-violette, ce qui peut évidemment être le processus naturel de production de cette substance remarquable. Etant donné les disponibilités de plus en plus grandes en produits isotopes — en particulier en carbone radioactif — il semblerait possible d'arriver à des résultats nouveaux dans cette branche intéressante de la chimie des terpènes.

Depuis la dernière décade du XIXème siècle, au cours de laquelle on effectua de nombreuses recherches particulièrement importantes sur les structures des monoterpènes, on a assisté à la « controverse de l'*iso*propényl — *iso*propylidène », portant sur la position dans la molécule d'une

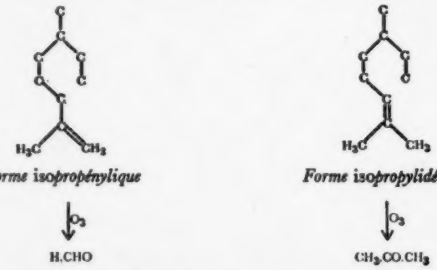


FIGURE 3 – *Structures* iso*propénylique et* iso*propylidénique.*

liaison éthylénique particulière [5]. On pourrait croire qu'une différenciation nette entre les deux structures en cause, montrées de façon schématique sur la figure 3, serait possible par dégradation par oxydation, à l'aide d'ozone en particulier, la forme *iso*propénylique devant donner de la formaldéhyde et la forme *iso*propylidénique de l'acétone. Les recherches de cet ordre effectuées sur des échantillons naturels de citronellal, de géraniol, etc., ont montré que ces terpènes étaient, en fait, des mélanges des deux formes isomères en proportions variables dans les divers échantillons, mais avec une prédominance, dans la plupart des cas, de la forme *iso*propylidénique. On a obtenu des résultats analogues avec des dérivés cristallisés paraissant homogènes.

Les recherches physiques, d'autre part, donnent des résultats contradictoires. Dans certains cas, on a trouvé que le spectre d'absorption dans l'ultra-violet indiquait la présence de la structure *iso*propénylique seule; dans d'autres, les résultats ont indiqué que le terpène examiné comportait uniquement la forme *iso*propylidénique. On a également tenté de prouver l'homogénéité par des mesures du spectre de Raman, mais, dans le cas du géraniol, par exemple, les résultats prouvaient, contrairement à l'évidence fournie par le spectre d'absorption dans l'ultra-violet, qu'il était de forme *iso*propylidénique; il y a d'autres cas où les déductions tirées de l'examen du spectre de Raman ont été complètement contredites par des recherches d'ordre chimique effectuées par la suite. On a critiqué les résultats obtenus par dégradation oxygénée en disant que l'attaque par l'ozone ne se limitait pas forcément à la liaison éthylénique; il est vrai que des réactions secondaires peuvent avoir lieu mais il est très peu probable qu'elles soient suffisamment importantes pour entrer en ligne de compte pour l'acétone et la formaldéhyde formées. Les toutes dernières recherches physiques — étude du spectre d'absorption dans l'infra-rouge de divers échantillons de citral, de géraniol et de citronellol [6] — concordent avec les résultats fournis par les recherches chimiques et montrent l'existence dans les huiles naturelles des deux formes *iso*propylidénique et *iso*propénylique.

Bien que la plupart des terpènes se conforment à la « règle de la structure isoprénique », on trouve un certain nombre d'exceptions intéressantes (figure 4). On connaît plusieurs cas dans lesquels les groupes isoprènes au lieu de présenter l'arrangement habituel « tête-bêche », sont unis de façon irrégulière; on en trouve des exemples dans le cas

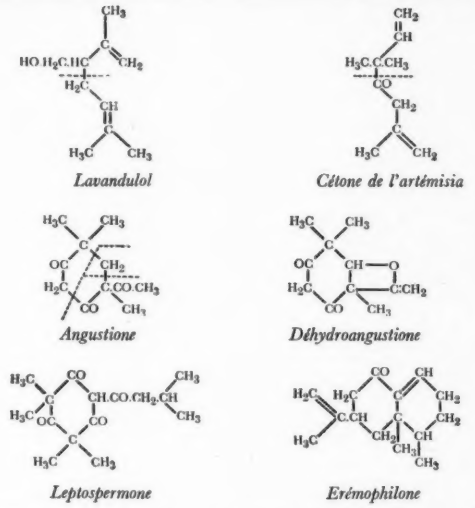


FIGURE 4 – *Règle isoprénique: variations et exceptions.*

du lavandulol [7] et de la cétone de l'artémisia [8]. L'angustione et la déhydroangustione, cétones en C_{16}, comportent deux groupes isoprènes avec un atome de carbone additionnel [9]. On confère maintenant à la leptospermone [10] une structure qui n'a aucun rapport avec la « règle isoprénique » et l'on a rencontré récemment des exceptions du même genre dans le groupe des sesquiterpènes, ainsi que le démontrent les for-

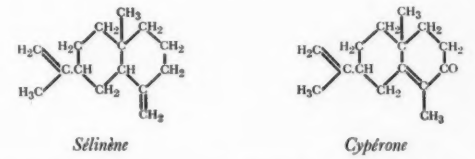


FIGURE 5 – *Le groupe méthylique « angulaire » dans les sesquiterpènes.*

mules de constitutions adoptées maintenant pour l'érémophilone et ses dérivés [11]. La découverte de ces anomalies est importante du fait que l'on a attribué leur structure à certains sesquiterpènes en se basant en partie sur la « règle isoprénique », en particulier dans le cas où les composés contenaient un groupe méthyle « angulaire », comme dans le sélinène, par exemple. Il est évidemment intéressant de pouvoir déterminer expérimentalement la position exacte de tels groupes et l'on y est parvenu par synthèse directe dans le cas de la cypérone (figure 5) [12], en confirmant ainsi que la structure de cette cétone se conformait à la règle isoprénique.

Parmi les découvertes récentes dans la chimie des terpènes, l'une des plus intéressantes a trait à l'irone, la cétone odorante de la racine d'iris, qui a fait l'objet de recherches depuis plus de cinquante ans. On croyait à l'origine que sa composition était $C_{13}H_{20}O$ et, bien que l'on ait démontré en 1933 que cette supposition était inexacte [13], l'erreur a probablement été un bienfait en ce sens qu'elle avait entraîné la préparation et l'étude des ionones dont la chimie prit par la suite une si grande importance relativement à la structure de la vitamine A et des caroténoïdes. On sait que l'irone a pour formule brute $C_{14}H_{22}O$ et, en 1942, [14] on lui attribua la forme d'un cycloheptène substitué (figure 6) par le fait qu'elle donnait par ozonisation suivie d'oxydation par l'acide chromique l'acide ββγ-triméthylpimélique. On se rendit compte cependant qu'il pouvait y avoir d'autres cétones dans l'irone naturelle, parce que les dérivés obtenus par divers chercheurs présentaient souvent des différences marquées dans leurs propriétés; il était difficile d'autre part d'expliquer en se basant sur une structure heptacyclique la conversion de l'irone en irène, dérivé tétrahydronaphtalénique, dont la structure avait été déterminée par synthèse. Une publication récente [15] relative à de nouvelles recherches sur la décomposition de l'irone par l'ozone, établit que l'on trouve parmi les produits de cette dégradation de la formaldéhyde et de la 3:3:4-triméthylcyclohexanone, ce qui indique la présence d'une cétone avec un groupe méthylénique exocyclique, appelée maintenant γ-irone (voir figure 6). Il n'est pas impossible que l'α-irone s'y trouve également, mais on n'a pas encore la certitude qu'elle existe sous cette forme dans l'essence naturelle car elle pourrait être formée par isomérisation de la γ-irone au cours des procédés d'isolement et de purification. On provoque aisément cette conversion de la forme γ en forme α par traitement par les acides dilués, tandis que l'emploi d'acides plus concentrés ou d'alcalis mène à la β-irone.

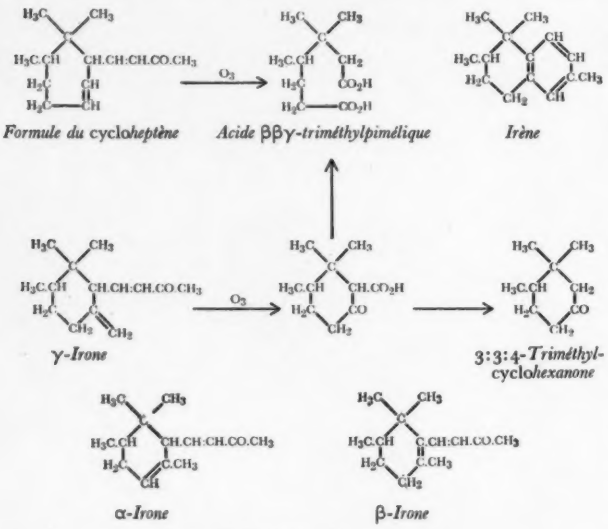


FIGURE 6 – *Les irones.*

Les isomères α et γ possèdent l'odeur fraîche caractéristique de l'irone naturelle, la forme α étant la plus parfumée; l'odeur de la β-irone, par contre, ressemble à celle des ionones. Deux groupes de chercheurs ont maintenant effectué indépendamment la synthèse de l'α-irone [16], et une synthèse plus ancienne [17] avait donné un produit consistant en majeure partie en isomère β. La formation d'irène à partir d'irone α, β ou γ est facile à comprendre. Il ne subsiste donc comme preuve à l'appui de l'existence de la structure cyclique à sept sommets que le fait que l'on peut isoler de l'acide pimélique des produits d'oxydation. Théoriquement on peut concevoir la formation de cet acide par rupture de l'anneau de l'acide triméthylcyclohexanone carboxylique qui est le produit d'ozonisation principal de la γ-irone. S'il était possible de montrer qu'une telle transformation se produit dans les conditions de la réaction, il en résulterait qu'il n'y aurait plus de raison de soutenir l'existence d'une forme cycloheptènique. On a établi ce point important que la tétrahydroirone, obtenue par hydrogénation de l'irone naturelle, n'était pas un dérivé cycloheptanique [15]; elle est probablement une 6-méthyltétrahydroionone, mais la comparaison directe avec le produit synthétique authentique est compliquée par la stéréoisomérie.

La synthèse totale du pinène retient depuis des années l'attention du chimiste organicien. On s'est attaqué au problème de deux côtés: la régénération du pinène à partir de ses produits de dégradation immédiats et la synthèse de ces produits eux-mêmes. Certains résultats avaient été obtenus mais ce n'est que récemment que l'on a comblé les dernières lacunes. D'une façon générale, ces investigations ont été menées suivant deux voies principales, indiquées à la figure 7. Le point de départ commun est l'acide norpinique dont la synthèse complète fut réalisée en 1929 [18];

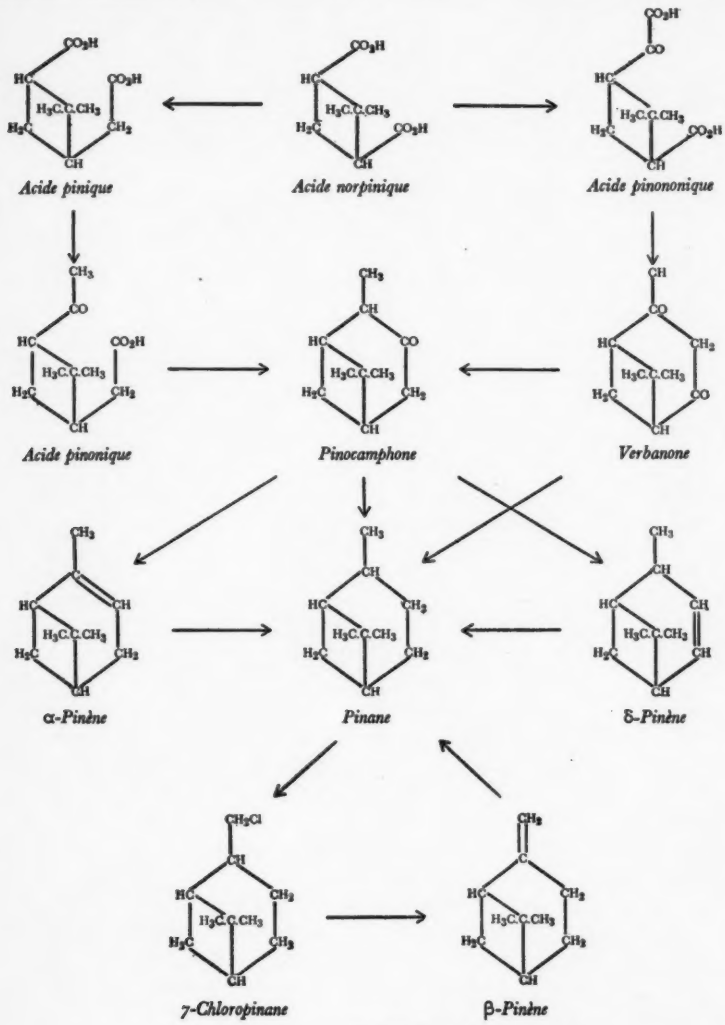


FIGURE 7 – *Synthèse des pinènes.*

huit ans plus tard [19] on réussit à le convertir en son homologue supérieur, l'acide pinique, à partir duquel, en 1943, on effectua la synthèse de l'acide pinonique [20]. Cette dernière étape compléta la synthèse du pinène par cette voie puisque l'on avait accompli une vingtaine d'années auparavant la conversion de l'acide pinonique en pinocamphone et, de là, en pinène [21].

Il faut mentionner que les difficultés inhérentes à ces synthèses étaient accrues par la présence de modifications stéréoisomériques de certains des composés, ce qui rendait incertaine la possibilité d'isolement de produits cristallisés. Il est regrettable, par exemple, que l'on n'ait jamais réussi à faire cristalliser l'acide pinique de synthèse, bien qu'il ait pu être identifié par la formation d'une anilide cristallisée. La seconde voie a donné à ce point de vue des résultats plus satisfaisants. Le premier stade fut réalisé en 1936 [22] par la synthèse de l'acide pinononique à partir de l'acide norpinique et, l'année suivante, on parvint à transformer l'acide-cétone en verbanone [23]. C'est en 1941 que l'on réalisa la conversion de cette cétone en son isomère structural, la pinocamphone [24] par une intéressante série de réactions illustrées à la figure 8, complétant ainsi les derniers stades de cette série de synthèses.

L'hydrocarbure saturé pinane peut être obtenu par hydrogénation de n'importe quel pinène ainsi que par la réduction de la verbanone ou de la pinocamphone par la méthode Wolff-Kishner. Par chloruration, l'un des produits obtenus est le 7-chloropinane (figure 7) qui, par traitement par le phénoxyde de potassium, donne le β-pinène (nopinène); ceci constitue par conséquent une synthèse totale de ce dernier hydrocarbure.

On publia en 1939 une méthode intéressante pour la synthèse du bornéol et de l'*épi*bornéol [25]. La condensation de 1:5:5-triméthylcyclopenta-1:3-diène avec l'acétate de vinyle se fait selon les deux modes possibles; l'hydrogénation suivie par la saponification des produits donne le *dl*-bornéol et le *dl-épi*bornéol (figure 9).

Au cours de beaucoup de réactions dans le domaine des terpènes, en particulier lorsque des composés dicycliques sont en jeu, il peut se produire des regroupements moléculaires. La méconnaissance de ce fait a eu pour conséquence dans les débuts une confusion extrême dans la littérature et de nombreuses controverses entre divers groupes de chercheurs. On réalisa éventuellement

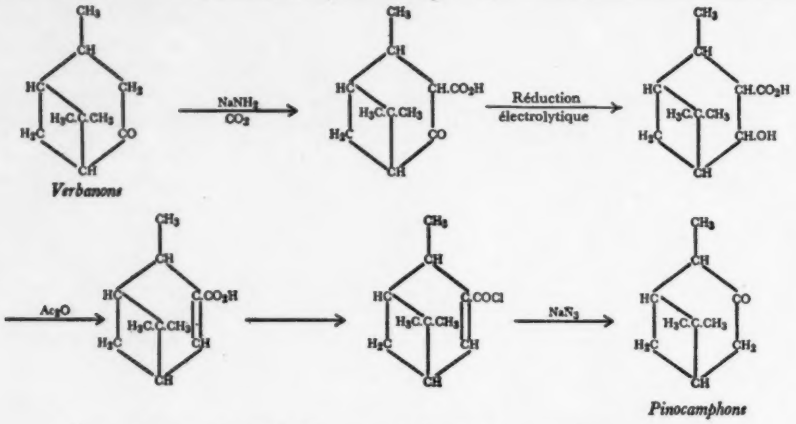


FIGURE 8 – *Transformation de la verbanone en pinocamphone.*

que les transpositions du type pinacolique se produisaient dans des circonstances appropriées, et lorsqu'elles conduisaient à un changement de

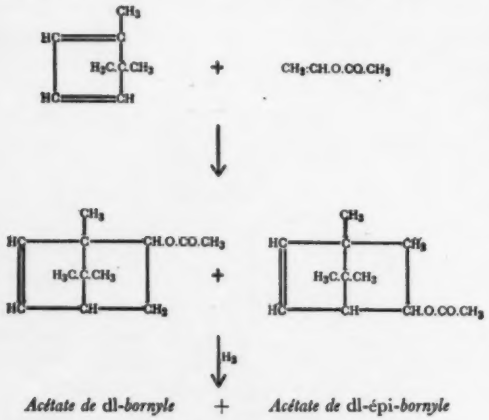


FIGURE 9 – *Synthèse du bornéol et de l'*épi*bornéol.*

structure de noyau on les considérait comme des exemples de ce que l'on appelait la « transposition de Wagner-Meerwein ». On connaissait également quelques cas de transposition pinacolique sans variation structurale du noyau, telle la formation de santène à partir de camphénilol, mais ce n'est que relativement récemment que l'on s'est rendu compte que cette isomérisation simple n'était pas rare: on l'a appelée: « transposition camphénique du second type », mais on la désigne plus communément sous le nom de « transposition de Nametkin » [26]. La découverte de ce phénomène a eu plusieurs conséquences très importantes, comme la révision de la formule d'un certain nombre de dérivés de la série du camphène, mais l'une des plus importantes est peut-être le fait qu'elle fournit une explication de la facilité avec laquelle le camphène, le chlorure de bornyle, etc., sont racémisés, particulièrement en milieu acide. Dans le schéma de la figure 10, on voit que le *d*-camphène donne par hydratation l'hydrate de camphène; dans cette substance, une transposition pinacolique de Nametkin, résultant en un échange entre un groupe hydroxyle et un groupe méthyle sur l'atome de carbone adjacent, fournit un corps qui est encore l'hydrate de camphène, mais présentant une configuration stéréochimique inverse. Il est évident, par conséquent, que le camphène isolé d'une réaction effectuée dans ces conditions sera totalement racémisé. Des observations du même ordre peuvent s'appliquer à la racémisation du camphène en solutions non aqueuses.

Dans l'exemple que nous venons de citer, la

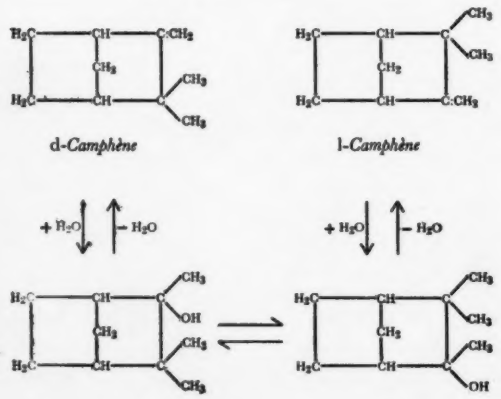


FIGURE 10 – *Racémisation du camphène.*

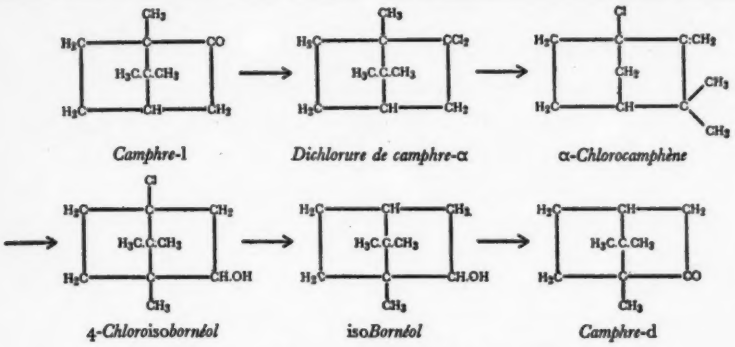


FIGURE 11 – *Conversion du camphre-*l *en camphre-*d.

racémisation complète est l'ultime résultat de la transposition de Nametkin, puisque les têtes de pont sont les mêmes et que les rapports d'équilibre des deux hydrates doivent être identiques. Si, cependant, le pont comporte un substituant à une extrémité, le produit, bien que placé dans la série stéréochimique inverse, aura une structure différente de celle de ses précurseurs, par conséquent ne sera pas énanthiomorphe. De plus, il peut être formé avec un rendement supérieur à 50%, puisque les rapports d'équilibre des substances subissant la transposition de Nametkin ne sont plus nécessairement les mêmes. Une application ingénieuse de ce principe [27] a permis d'effectuer plusieurs conversions de composés énanthiomorphes les uns dans les autres (non pas la racémisation) avec un rendement élevé et la figure 11 en illustre un exemple caractéristique. On transforme le camphre-$l[\alpha]_D$ $-43°$ en α-dichlorure à partir duquel on obtient par élimination d'acide chlorhydrique l'α-chlorocamphène. Ce corps, traité par l'acide trichloracétique, subit à la fois les transpositions de Wagner-Meerwein et de Nametkin et donne, après saponification, le 4-chloro*iso*bornéol qui, par transformation en *iso*-bornéol suivie d'oxydation, donne le camphre-$d[\alpha]_D + 32°$, ce qui représente une « conversion optique » de 74%, le reste ayant été racémisé.

BIBLIOGRAPHIE

[1] LEEMAN. *Nature*, 1929, **124**, 946; FAVORSKY et LÉBÉDÉVA. *Bull. Soc. chim.*, 1939, **6**, 1350.

[2] WAGNER-JAUREGG. *Liebigs Ann.*, 1932, **496**, 52; LENNARTZ. *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1943, **76**, 831.

[3] HALL. *Chem. Rev.*, 1933, **13**, 479; 1937, **20**, 305.

[4] SCHLENCK et ZIEGLER. *Naturwiss.*, 1944, **32**, 157.

[5] Pour un exposé détaillé voir SIMONSEN, *The Terpenes*, I (2e éd.), par J. L. SIMONSEN et L. N. OWEN (Cambridge University Press, 1947).

[6] THOMPSON et WHIFFEN. *J. Chem. Soc.*, 1948, 1412.

[7] SCHINZ et SEIDEL. *Helv. Chim. Acta*, 1942, **25**, 1572; SCHINZ et SCHÄPPI. *Ibid.*, 1947, **30**, 1483.

[8] RUZICKA, REICHSTEIN, et PULVER. *Ibid.*, 1936, **19**, 646; ASAHINA et TAKAGI. *Ibid.*, 1937, **20**, 220; COLONGE et DUMONT. *Compt. rend.*, 1945, **220**, 500.

[9] CAHN, GIBSON, PENFOLD, et SIMONSEN. *J. Chem. Soc.*, 1931, 286.

[10] BRIGGS, PENFOLD, et SHORT. *Ibid.*, 1938, 1193; BRIGGS, HASSAL, et SHORT. *Ibid.*, 1945, 706; BRIGGS, HASSAL, et TAYLOR. *Ibid.* (sous presse).

[11] GILLAM, LYNAS-GRAY, PENFOLD, et SIMONSEN. *Ibid.*, 1941, 60.

[12] ADAMSON, MCQUILLIN, ROBINSON, et SIMONSEN. *Ibid.*, 1937, 1576.

[13] RUZICKA, SEIDEL, et SCHINZ. *Helv. Chim. Acta*, 1933, **16**, 1143.

[14] RUZICKA, SEIDEL, SCHINZ, et PFEIFFER. *Ibid.*, 1942, **25**, 188.

[15] *Idem. Ibid.*, 1947, **30**, 1807.

[16] SCHINZ, RUZICKA, SEIDEL, et TAVEL. *Ibid.*, 1810; NAVES, GRAMPOLOFF, et BACHMANN. *Ibid.*, 1599.; NAVES, *Ibid.*, 1948, **31**, 1103.

[17] RUZICKA et SCHINZ. *Ibid.*, 1940, **23**, 959.

[18] KERR. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 614; SHOPPEE et SIMONSEN. *J. Soc. Chem. Ind.*, 1929, **48**, 730.

[19] GUHA, GANAPATHI, et SUBRAMANIAN. *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1937, **70**, 1505.

[20] RAO. *J. Indian Chem. Soc.*, 1943, **20**, 97.

[21] RUZICKA et TREBLER. *Helv. Chim. Acta*, 1920, **3**, 756; 1921, **4**, 666; 1924, **7**, 489.

[22] GUHA et GANAPATHI. *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1936, **69**, 1185.

[23] KOMPPA et KLAMI. *Ibid.*, 1937, **70**, 788.

[24] KOMPPA, KLAMI, et KUVAJA. *Liebigs Ann.*, 1941, **547**, 185.

[25] ALDER et WINDEMUTH. *Ibid.*, 1939, **543**, 41.

[26] NAMETKIN et BRUSSOFF. *Ibid.*, 1927, **459**, 144; *J. pr. Chem.*, 1932, **135**, 155.

[27] HOUBEN et PFANKUCH. *Liebigs Ann.*, 1930, **483**, 271; 1931, **489**, 193; 1933, **501**, 219; *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1931, **64**, 2719.

Le curare

A. R. McINTYRE

Le curare, poison de flèche redoutable de l'Amérique du Sud, est un mélange si complexe que son analyse immédiate était au-dessus des moyens des chimistes du XIXème siècle. Il y a, en fait, moins de quinze ans qu'on a isolé le premier alcaloïde du curare, la *d*-tubocurarine, et déterminé sa structure. Des études biochimiques de cet alcaloïde et des alcaloïdes voisins ont conduit à des résultats importants sur le fonctionnement des nerfs moteurs et des muscles. Elles permettront peut-être de dominer les maladies musculaires.

C'est Pierre Martyr d'Anghera qui mentionne pour la première fois les poisons de flèches de l'Amérique du Sud dans son livre *De Orbe Novo*, imprimé en 1516.

Pour les savants, le plus intéressant de ces poisons est le curare. Pendant des siècles on a cru que sa préparation était confiée aux vieilles femmes criminelles des tribus « qu'on force à surveiller l'ébullition du poison, après les avoir enfermées toutes seules, chacune dans un endroit séparé, si bien que lorsque les femmes meurent, c'est un signe que le poison a suffisamment bouilli . . . » (De la Condamine). Pour le physiologiste, le curare est un poison d'un type particulier qui, injecté dans le sang, inhibe la commande normale par les nerfs moteurs des muscles volontaires. Il n'est pas surprenant qu'un poison aussi spécifique ait éveillé beaucoup d'intérêt, et du XVIIIème siècle à nos jours, les botanistes ont cherché à établir l'identité des plantes employées dans sa décoction. On peut résumer brièvement les connaissances actuelles en disant qu'il est certain qu'il y a au moins deux espèces principales, employées ensemble ou séparément à la préparation du curare; il y a plusieurs espèces des genres *Menispermaceae* (famille des ménispermes) et *Strychnos*. Ce dernier genre est très répandu sous les tropiques et l'espèce *Strychnos nux vomica* d'Asie est bien connue comme source de strychnine — poison d'un type tout différent.

Les botanistes ont un travail énorme, car les Indiens cherchent à entourer la préparation du curare de mystère, ce qui est naturel chez des peuplades primitives. Ils la font dans la jungle, à quelque distance de leurs villages et, contrairement à la légende, ne permettent à aucune femme d'approcher du lieu de la préparation. Ils mêlent bien des ingrédients relativement inertes à ceux qui sont actifs: certains sont des plantes et des herbes (*Moraceae*, *Rutaceae*, etc.) paraît-il, riches en gommes et en résines et qui donnent à l'infusion aqueuse des propriétés physiques qui lui permettent d'adhérer aux pointes de dards et de flèches. Le produit indigène brut est une masse visqueuse, brunâtre, à odeur caractéristique, qui contient au moins 5% et parfois jusqu'à 17% d'alcaloïdes au sein d'un mélange relativement inerte de saponines, de particules charbonneuses et d'autres produits étrangers. Les chimistes ont souvent décrit ce mélange — et à juste titre — comme « difficile », et c'est certainement la consistance physique du curare qui a empêché les premiers chercheurs comme Boussingault (1827), Pelletier et Caventou (1829) d'isoler les alcaloïdes à l'état pur. En fait, c'est seulement en 1935, à la publication du travail de King, sur l'isolement de la *d*-tubocurarine à partir d'un échantillon de curare de tube que l'on a pu établir la structure chimique des curares.

C'était quelque quarante ans après que Boehm eut montré que le curare contient deux types principaux d'alcaloïdes actifs physiologiquement. Il appela les premiers, qui entraînent la paralysie musculaire, des « curarines »; ce sont des bases quaternaires. Les seconds qui agissent directement sur la pression sanguine sont des bases tertiaires; il les appela « curines ». C'est Boehm qui a divisé les curares en trois groupes selon le récipient employé par les indigènes — curare de tube, dans des tubes en bambou, curare de calebasse dans des gourdes et curare de pot dans des pots de terre. Aujourd'hui, on ne peut plus prendre ces distinctions en considération et la majeure partie du curare brut, qui est arrivée en grande quantité à mon laboratoire, est venue dans de vieilles boîtes de conserves. En Amérique, Wintersteiner et Dutcher ont confirmé la structure de King pour la *d*-tubocurarine, et l'ont isolée à partir d'un échantillon de *Chondrodendron tomentosum*. C'est un composé *bis*-benzoyl *iso*-quinoléique avec deux fonctions phénol. King, ainsi que Wintersteiner et Dutcher, ont obtenu un certain nombre

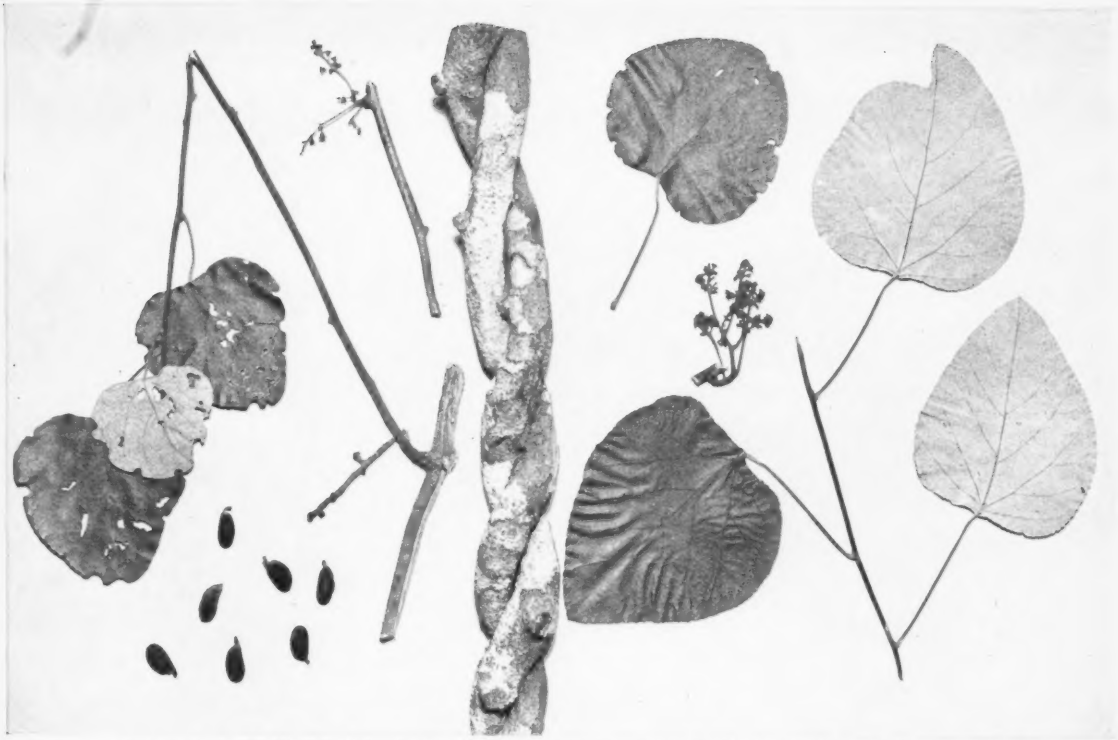
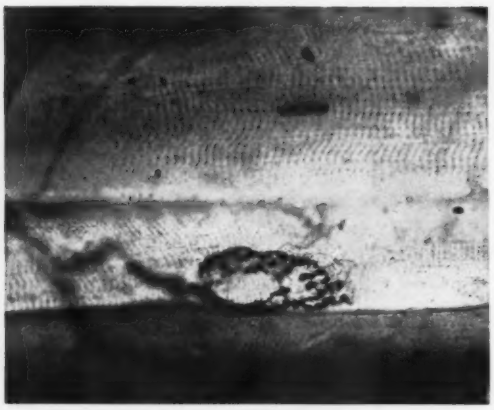


FIGURE 1 – *Feuille de* Chondrodendron tomentosum *et une partie de cette liane à allure de corde.*

FIGURE 2 – *On voit sur cette illustration le récipient indigène (en haut, à gauche) pour le coton qui est placé sur l'extrémité non affilée de la fléchette juste avant l'emploi. D'habitude on applique le curare brut sur la fléchette, on fait sécher et parfois on humecte juste avant l'emploi. L'autre récipient (en bas, à gauche) contient du curare brut.*



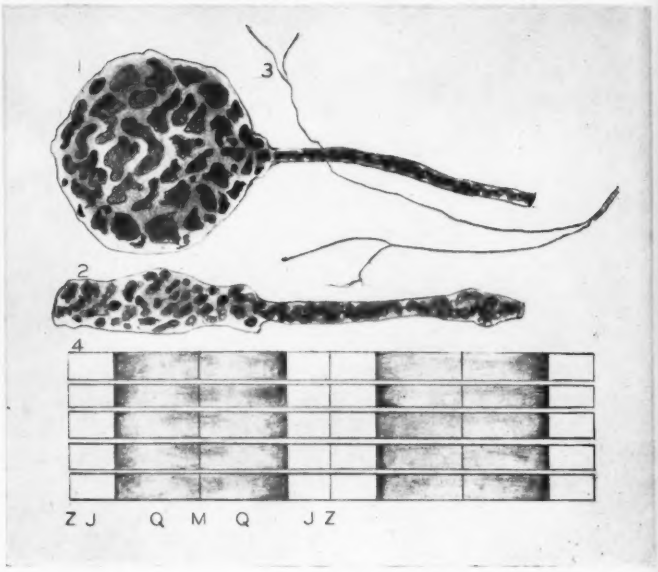


FIGURE 3 – *Microphotographie d'un muscle strié de rat, avec les nerfs moteurs, les plaques terminales et la striation du muscle. On voit à droite:*

1. *Schéma d'une plaque terminale de nerf moteur.*
2. *Le même tourné de 90°. La plaque terminale contient une matière lipidique colorée en noir par le chlorure d'or.*
3. *Petits nerfs moteurs sans plaques terminales.*
4. *Schéma conventionnel, pour montrer les détails observables dans les stries transversales des muscles moteurs. Les muscles consistent en fibrilles allongées; on en voit une partie avec leurs bandes caractéristiques alternées, sombres et claires. Les bandes plus sombres sont biréfringentes en lumière polarisée (anisotropes); les bandes claires sont isotropes. Rollett désigne les bandes sombres par Q, les bandes claires par J. On peut distinguer une fine membrane Z dans la bande claire. Dans la contraction musculaire, les bandes sombres (Q) s'élargissent. Le point d'action du curare est à la jonction entre les terminaisons nerveuses et les fibres musculaires. L'échelle des figures 1, 2, et 3 est environ le $\frac{1}{16}$ de celle de la figure 4.*

FIGURE 4 – *Cristaux de* d-*tubocurarine, photographiés entre nicols croisés avec une lame Leitz.*

en
nt
les
2)
les

d'alcaloïdes très voisins à partir d'autres ménispermacées, telles que *Chondrodendron platyphyllum*, *Ch. microphyllum* et *Ch. candicans*, et à partir de la racine séchée de *Pareira brava*. La nature des alcaloïdes du curare de pot reste quelque peu mystérieuse, mais ils sont peut-être analogues aux toxiférines et aux curarines obtenues par Wieland et ses collaborateurs, à partir du curare de calebasse. Ce qui rend le travail de Wieland remarquable, c'est l'emploi d'une colonne à absorption d'alumine pour isoler les sels de Reinecke d'alcaloïdes et de la chromatographie pour leur purification.[1] Parmi les alcaloïdes obtenus, les toxiférines donnent une coloration rouge avec l'acide nitrique et les curarines, des colorations vertes et violettes respectivement avec les acides nitrique et chlorhydrique.

La toxiférine ($C_{20}H_{21}N_2,H_2O,[\alpha]_D^{20°} - 610°$) a un pouvoir toxique extrême: on dit que 0,3 γ suffisent pour paralyser une grenouille. Deux autres alcaloïdes, la strychnoléthaline ($C_{22}H_{27}O_4N$) et la curaléthaline ($C_{25}H_{30}O_4N$) ont été isolés par Berrêdo-Carneiro à partir de deux échantillons de curare et aussi de *Strychnos lethalis*. Il a montré qu'ils présentent des bandes d'absorption spectrographique caractéristiques avec des maximum à 4460 et 5570 Å pour la curaléthaline et à 5590 Å pour la strychnoléthaline. A part la *d*-tubocurarine, on ne peut se procurer encore que des quantités infimes d'alcaloïdes purs du curare, et on ne connaît pas grand chose à leur sujet sinon leur extrême toxicité. Par suite, toutes les recherches physiologiques et pharmacologiques plus précises ont été effectuées à partir de *d*-tubocurarine ou de curarines; on ignore la nature chimique exacte de ces dernières. La *d*-tubocurarine est moins puissante que les toxiférines, mais elle peut paralyser les muscles moteurs du squelette sans effet significatif direct sur la pression sanguine et la respiration.

Depuis les expériences classiques de Claude Bernard, le mécanisme exact de la paralysie par le curare a été un sujet de controverse et alors qu'on va bientôt célébrer le centenaire de ses travaux, on n'a pas encore pu s'entendre définitivement. On n'a jamais mis en doute la vérité fondamentale des conclusions de Claude Bernard. Il a montré que le poison n'affecte pas la conductibilité des nerfs moteurs et n'empêche pas le muscle de répondre à une excitation *directe*; la cause de la paralysie dans l'animal curarisé est

[1] On trouvera une description de la technique d'absorption sur une colonne dans un article récent de A. J. P. Martin paru dans ENDEAVOUR (Vol. VI, 1947, p. 21).

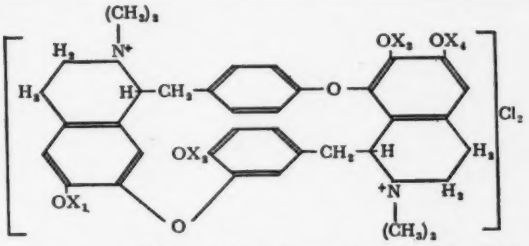


FIGURE 5 – *Structure de la* d-*tubocurarine et des alcaloïdes voisins (d'après Wintersteiner et Dutcher).*

I. Chlorure de d-*tubocurarine: $X_1 = CH_3$; $X_2 = H$; quant à X_3 et X_4, l'un est H, l'autre CH_3.*

II. Diméthochlorure de d-*chondrocurine: $X_1 = CH_3$; $X_2 = H$; pour X_3 et X_4, l'un est H, l'autre CH_3, mais dans une disposition opposée à celle de I.*

III. Iodure du diméthyléther de d-*tubocurarine: $X_1 = X_2 = X_3 = X_4 = CH_3$; anion $2I^-$ au lieu de $2Cl^-$ (Wintersteiner et Dutcher).*

dans l'impossibilité pour l'impulsion du nerf moteur d'exciter le muscle. Ces observations ont naturellement concentré l'attention sur la nature de la jonction entre nerfs moteurs et muscles et, en conséquence, on a découvert ce qu'on appelle les plaques motrices terminales des nerfs. Ce sont des dilatations, en forme de disque, des branches terminales des fibres motrices, et leurs surfaces relativement grandes semblent être en contact étroit avec une partie spéciale du tissu musculaire contractile. Certains chercheurs, mais pas tous, ont décrit des changements d'aspect dans ces disques en forme de plaque chez les animaux curarisés, et ceux qui en ont trouvé sont portés à croire que ces altérations sont associées à l'action du poison. Toutefois, ces altérations, ne sont pas spécifiques du curare.

En plus de la découverte des plaques motrices terminales, on a acquis de nombreuses connaissances physiologiques dans les recherches sur les poisons et c'est à l'étude du curare que l'on doit, d'une manière plus ou moins directe, la plupart de nos connaissances sur la commande nerveuse des muscles moteurs du squelette. Ainsi, de l'examen de l'irritabilité électrique des nerfs et du muscle est née la théorie de la chronaxie de Lapicque. Cette théorie s'appuie sur les considérations suivantes. Quand on met le pôle négatif d'un circuit électrique en contact avec un tissu et qu'on fait passer un courant, on trouve que le courant, s'il est assez faible, n'arrive pas à exciter le tissu, quelque longue que soit la durée d'application. Le courant le plus faible capable d'avoir un effet est la « rhéobase » pour ce tissu particulier. Si alors on double la rhéobase, la durée de passage du courant nécessaire à l'excitation

du tissu est relativement courte; c'est cette période que Lapicque appelle la *chronaxie*; c'est une constante pour un tissu donné. D'après Lapicque, les nerfs et les muscles qu'ils commandent ont des chronaxies presque égales, c'est-à-dire ils sont en isochronisme. Après l'empoisonnement au curare, la chronaxie du muscle est accrue; par suite le nerf et le muscle sont en hétérochronisme. Quand l'hétérochronisme est suffisant, le muscle ne répond pas à une impulsion nerveuse. Cette théorie a eu l'intérêt de susciter des expériences physiologiques soigneusement effectuées, sur l'excitabilité des tissus en général, et malgré les critiques soulevées par la théorie de l'isochronisme, qui est loin d'être universellement admise, le travail de Lapicque est d'une grande importance et, ne serait-ce que pour cela, a suscité beaucoup d'intérêt et des études étendues de l'électrophysiologie des nerfs et du muscle.

Le phénomène découvert par Langley, de ce que le curare inhibe les contractions dues à la nicotine du muscle de grenouille, normal ou privé de son nerf, a une signification bien plus grande qu'on ne le réalisait il y a quelque quarante ans. Sa théorie du récepteur a frayé le chemin aux recherches de Loewi sur la nature de l'inhibition par le nerf vague du cœur, et à la découverte du rôle dans cette inhibition d'un facteur chimique, appelé acétylcholine. Le composé apparaît comme une conséquence de l'activité nerveuse du nerf vague. Ensuite, le rôle de l'acétylcholine dans la transmission du nerf au muscle a été examiné par Dale et par d'autres, qui ont trouvé que lorsqu'on excite les nerfs moteurs des muscles du squelette, on peut déceler l'acétylcholine dans le milieu qui perfuse le muscle. Il apparut bientôt qu'on pourrait expliquer la curarisation par une interférence du curare sur l'effet de l'acétylcholine sur le muscle. Récemment, Kuffler et Gerard, ont montré que certains des muscles moteurs du squelette des grenouilles sont contrôlés par deux types distincts de nerfs moteurs; les fibres nerveuses les plus grosses semblent être la cause des mouvements rapides des muscles, et les plus petites produisent les contractions permanentes ou « tonus ». Il est significatif que les petites ne se terminent pas, apparemment, en plaques. On sait que les mammifères, en y comprenant l'homme, ont aussi au moins deux types de nerfs moteurs. Le curare empêche l'excitation du muscle par les petites fibres nerveuses plus facilement qu'il n'interrompt l'excitation par les grandes. Par exemple, les muscles qui supportent la tête d'un animal tel qu'un lapin sont normalement dans un état permanent de tonus, et ces muscles sont paralysés assez rapidement par le curare. Par ailleurs, chez l'animal vivant, les muscles du diaphragme sont presque toujours en mouvement et, au début, le curare ne les affecte pas de façon remarquable. Ces phénomènes sont mis à profit dans l'emploi du lapin comme animal expérimental pour l'essai biologique des préparations de curare. Cet essai s'appelle essai de la chute de la tête de lapin et a été employé pour la première fois par Holiday.

Après l'emploi du curare pour traiter le tétanos des chevaux, par Sewell en Angleterre, ce fut contre le tétanos humain que Sayres à New-York, l'employa pour la première fois en 1858. Bien que depuis, on ait fait un emploi varié du curare chez l'homme, de temps à autre, il n'y a que récemment qu'on peut se procurer des préparations stérilisées standard, et l'emploi clinique moderne du curare a commencé avec les travaux de West en Angleterre, Griffith au Canada, et Burman, Denhoff et Bennett en Amérique. On l'emploie aujourd'hui beaucoup et c'est un moyen particulièrement utile d'augmenter la détente musculaire pendant l'anesthésie. Ainsi, on pourra faire à un malade légèrement anesthésié au cyclopropane, une injection intraveineuse d'une préparation standard de curare, ce qui détendra rapidement la musculature abdominale et rendra les organes accessibles. On évite ainsi l'anesthésie profonde, ce qui accroît la sécurité du malade. On a montré que l'éther a une action analogue à celle du curare, aussi, dans le cas d'une anesthésie à l'éther, doit on réduire la dose de curare à moins de la moitié de la dose nécessaire pour l'anesthésie au cyclopropane. L'emploi de curare dans les luxations facilite aussi beaucoup la tâche du chirurgien. Dans ce cas, il y a presque toujours un fort réflexe spasmodique des muscles, qui nécessite l'emploi de forces considérables pour remettre en place les surfaces des articulations en cause. L'emploi du curare rend ce travail relativement facile, et la suppression du spasme musculaire réduit notablement la douleur.

L'emploi de l'électro-choc dans le traitement de certains types de maladies mentales est compliqué par les lésions subies durant les convulsions produites électriquement. Aujourd'hui, dans beaucoup d'hôpitaux psychiatriques, on emploie le curare d'une façon courante pour éviter les lésions qui se produisaient auparavant dans les muscles, les tendons, les ligaments et les os. West a examiné soigneusement, il y a quelques années, le traitement au curare des états convulsifs chroniques.

Les travaux physiologiques récents de Kuffler et Gerard montrent que l'emploi du curare dans ces conditions a des bases théoriques solides, et ils pourront peut-être expliquer les découvertes anciennes de Bremer, qui a décrit une diminution de l'hypertonicité musculaire chez les animaux décérébrés injectés au curare. De même, on comprend mieux l'effet du curare dans le tétanos parathyroïdien décrit par Hartridge et West. L'effet de l'injection intraveineuse de solutions aqueuses de curare est quelque peu éphémère; c'est pourquoi, dans le traitement des états convulsifs chroniques, on emploie des suspensions dans l'huile ou la cire de l'alcaloïde *d*-tubocurarine qui, par piqûre intramusculaire, sont absorbées assez lentement pour prolonger une curarisation modérée pendant soixante-douze heures. Ces préparations à partir de la *d*-tubocurarine, ou peut-être plus tard, à partir d'autres alcaloïdes voisins, pourront se révéler très utiles dans le traitement des états convulsifs chroniques.

Contrairement à l'opinion répandue, l'emploi clinique de la *d*-tubocurarine, ou de médicaments comme l'Intocostrine, préparé pour la première fois dans le laboratoire de l'auteur et qui contient la *d*-tubocurarine isolée par King, n'entraîne pas de gros risques. Si, par accident, on dépasse la dose inoffensive, la respiration artificielle et une piqûre à l'antidote néostigmine domineront immédiatement la paralysie. (Le sel et le sucre n'ont pas l'effet de contrepoison qu'on leur prêtait jadis.) Aussi est-il habituel d'avoir de la néostigmine sous la main quand on se sert de curare. Toutefois, certains types de médicaments au curare, surtout ceux qui contiennent certaines toxiférines ou curarines peuvent être dangereux à cause de leur effet sur les muscles lisses, particulièrement la musculature des bronches. Une découverte qui a suscité beaucoup d'intérêt est celle de la sensibilité considérable au curare d'un malade souffrant de la maladie musculaire *Myasthenia gravis*; ces malades ne peuvent supporter qu'une fraction de la dose normale. Il est extrêmement significatif que la néostigmine, le remède le plus efficace à cette maladie, soit aussi de loin le meilleur antidote à l'empoisonnement au curare. C'est pourquoi certains chercheurs soupçonnent la maladie *Myasthenia gravis* d'être due à une substance à effet curariforme. L'origine de cette substance est inconnue. Il y a deux possibilités: ou bien des quantités anormales de substance curarisante s'accumulent dans le corps parce qu'il ne parvient plus à les éliminer, ou bien il se produit, par suite d'un métabolisme anormal, une substance anormale qui s'accumule dans les tissus.

Il est intéressant de remarquer que, de même que l'étude de la strychnine a permis à Magendie de comprendre les fonctions des racines postérieures et antérieures des nerfs rachidiens, l'étude du curare ouvre la voie à une connaissance complète des nerfs moteurs et des fonctions des muscles. Les connaissances dans ce domaine sont loin d'être complètes, mais on peut prévoir en toute sécurité que les études ultérieures du curare aideront grandement à résoudre le problème séculaire de la cause de la contraction musculaire.

Nous devons les figures 1, 2 et 4 à l'amabilité de M. H. S. Newcomer, de E. R. Squibb and Company, New York, et la figure 3 au Department of Anatomy, University of Nebraska College of Medicine, Omaha, Nebraska.

BIBLIOGRAPHIE

ANGHERA, PIERRE MARTYR D'. *De orbe novo* (1516), **1**, 75 (New York, G. P. Putnam's Sons, 1912).

BANCROFT, E. *An Essay on the Natural History of Guiana and South America*, 286 (Londres, T. Beckel et P. A. De Hont, 1769).

BURKE, J. C., LINEGAR, C. R., FRANK, M., et MCINTYRE, A. R. *Anesthesiology*, 1948, **9**, 251–7.

CONDAMINE, DE LA. *Trans. Acad. sci.*, 1745, **62**, 489.

DALE, H. H. *Brit. Med. J.*, 1934, **1**, 835–41.

HUMBOLDT, A. VON, et BONPLAND, A. *Personal Narrative*, 479 (Londres, Longman, Hurst, Rees, 1921).

KING, H. Nature, 1935, **135**, 469; *J. Chem. Soc.*, 1935, 1381–9; 1936, 1276–9; 1939, 1157–64; 1937, 1472–82.

KRUKOFF, B. A., et SMITH, A. C. *Bull. Torrey Bot. Club*, 1939, **66**, 305–14.

KUFFLER, S. W., et GERARD, R. W. *J. Neurophysiol.*, 1947, **10**, 383.

KÜHNE, W. *Arch. Anat. Physiol. wissensch. Med.*, 1859 564–642.

MCINTYRE, A. R. *Curare, its History, Nature, and Clinical Use* (University of Chicago Press, 1947).

MARTIUS, VON. *Glossaria linguarum Braziliensium*, 1863, 427.

RALEGH, W. *Discovery of Guiana*, 70–1 (Londres, Hakluyt Society, 1848).

SANDWITH, N. Y. *Kew Bull.*, 1933, **8**, 390.

SCHOMBURGK, R. *Ralegh's Discovery of Guiana*, 72 (Londres, Hakluyt Society, 1848).

WATERTON, C. *Wanderings in South America*, 133 (Londres, Macmillan and Co., 1879).

WEST, R. *Proc. Roy. Soc. Med.*, 1935, **28**, 565–78.

WIELAND, H., et PISTOR, H. *Ann. Chem.*, 1938, **535**, 68.

WINTERSTEINER, O., et DUTCHER, J. D. *Science*, 1943, **97**, 467–70.

Quelques aspects de la conception moderne du laboratoire

J. YULE BOGUE

Avec la spécialisation extrême du travail moderne, on ne doit pas seulement considérer le laboratoire comme le local qui abrite les chercheurs, mais aussi comme une partie intégrale de leur équipement permanent. En plus des services habituels, on peut avoir besoin d'aménagements particuliers. Les biologistes peuvent vouloir des animaux pour leurs expériences; des recherches sur les virus et les maladies infectieuses peuvent nécessiter des installations compliquées pour éviter la contagion du personnel.

Bien qu'il soit impossible de formuler des conditions générales pour un laboratoire de recherche, l'étude des laboratoires universitaires, nationaux ou industriels les plus récents révèle une similarité remarquable dans les exigences fondamentales, malgré la variété de leurs activités. Ceci tient à l'acceptation généralisée du système à motif spatial répété, ou module. On peut définir le module comme l'espace minimum où un seul travailleur peut poursuivre ses recherches et où se trouvent, par suite, l'éclairage, la ventilation et d'autres commodités directes amenées à portée du chercheur.

Malgré la variabilité des dimensions du module selon les laboratoires, on s'entend d'assez près sur l'espace à accorder à chaque chercheur qualifié. La moyenne semble être voisine de 25 m² par individu. Cette superficie comprend le plancher (libre et couvert) dont dispose le chercheur. Elle ne comprend pas les couloirs, escaliers, lavabos, bibliothèques, magasins et ateliers et les autres services indirects, dont on ne dispose pas sur la paillasse.

Une superficie totale d'environ 46 m² par chercheur qualifié semble suffire à la plupart des activités de recherche autres que celles qui nécessitent un équipement semi-industriel, ou un autre équipement spécialisé de grande dimension. Lorsqu'on détermine cette superficie pour un biologiste, il faut tenir compte des vivariums, des lieux d'isolement et des appareils à stériliser. Ces nécessités et d'autres encore peuvent accroître la superficie totale jusqu'à 230 m² ou plus par chercheur, selon le genre de travail. On examinera ci-dessous les installations biologiques de ce type. Le module permet d'employer cet espace minimum comme un laboratoire pour une seule personne et on peut employer un multiple quelconque de la dimension unitaire pour des laboratoires de taille différente, ce qui accroît au maximum la souplesse. On n'emploie pas souvent l'unité à une seule personne; il semble qu'un module de laboratoire pour deux personnes soit le minimum le plus courant, surtout dans les laboratoires industriels.

Les cloisons du module ne font pas partie de la construction et sont, en général, en brique creuse plâtrée ou en brique de terre cuite vernissée, ou, comme dans le cas des Bell Telephone Laboratories, New Jersey, des cloisons amovibles en acier construites par sections. Les panneaux d'acier sont des structures à double enveloppe, avec remplissage avec un matériau insonore. En Angleterre, on essaye des cloisons plastiques (Holoplast). Les cloisons en acier ou plastiques ont l'avantage d'être extrêmement souples, puisqu'on peut les enlever et les reposer avec le minimum de dérangement, et seulement avec un marteau et un tournevis. L'enlèvement de cloisons en brique ou en plâtre, bien que possible, cause beaucoup de poussière et de dérangement.

Les avis diffèrent beaucoup sur les possibilités de travail de bureau qu'il faut donner au chercheur près de sa paillasse. A son point de vue, l'emplacement idéal du bureau est contigu à la paillasse, mais séparé. On ne peut y arriver, avec un maximum de souplesse, qu'en cloisonnant une partie de l'espace prévu et aménagé auparavant pour les besoins du laboratoire. Ceci permet de placer le bureau n'importe où dans une aile du laboratoire, et de le déplacer n'importe quand. L'emploi le plus économique de cet espace consiste par exemple, à consacrer au bureau l'espace du côté de la fenêtre, et à employer à d'autres fins celui qui est du côté du couloir.

On voit une telle disposition sur la figure 1, qui représente l'unité standard de laboratoire adoptée par le Department of Agriculture des Etats-Unis, à leur Western Regional Research Laboratory.

Le module du laboratoire a 4,8 m de large et 7,2 m de long, avec une hauteur de plafond de 3,15 m. L'unité est bâtie à partir de trois modules de ce type, c'est-à-dire, deux laboratoires, chacun d'un module, séparés et desservis par un module central divisé en deux bureaux de 2,5 m sur 3,9 du côté de la fenêtre, et une salle de service de 3,3 m sur 4,8 du côté du corridor. Les cloisons à l'intérieur du module central sont des sections portatives en acier. La salle de service peut servir à des fins diverses, telles que: salle à température constante, salle à microscopie, à dosages Kjeldahl, etc. Si l'on compte deux chercheurs qualifiés par laboratoire, cette unité donne un espace de travail de 26 m^2 par personne.

Naturellement, cet ensemble peut être agrandi de façon à desservir plusieurs laboratoires. Dans ce cas, le personnel en sous-ordre devrait avoir ses tables de travail dans le laboratoire. Il ne devrait pas y avoir plus de deux chercheurs qualifiés par bureau; un seul serait préférable. Si possible, il faudrait au bureau du laboratoire une cloison transparente, à travers laquelle l'occupant pourrait surveiller ce qui se passe dans son laboratoire. Lorsqu'on ne peut donner des bureaux individuels, ou pour deux personnes, il faut que le travailleur à la paillasse ait une table dans son laboratoire, un classeur à tiroir et des étagères à livres fermées.

Le bureau du laboratoire, quel qu'il soit, n'est pas nécessairement le lieu où le chercheur se livrera à ses réflexions profondes. Elles demandent un appel constant à la littérature, aussi les aménagements ci-dessus doivent-ils être complétés par l'existence de salles d'études près de la bibliothèque. Lorsqu'il s'engage dans ce genre de travail, on doit permettre au chercheur d'occuper tout seul une de ces pièces pendant plusieurs jours, ou, si nécessaire, plusieurs semaines.

On met en général à la disposition du chercheur de l'eau chaude et froide, de la vapeur, du gaz, de l'air comprimé, une canalisation de vide et du courant électrique, mono- et triphasé. Aujourd'hui, on dispose dans la plupart des laboratoires d'eau distillée, amenée en des points particuliers dans des canalisations d'étain ou d'aluminium, ou dans des points choisis dans les couloirs, avec distribution par gravité à partir de deux alambics centraux. On renonce parfois à cette commodité, à cause des dangers de contamination. Pour être en sécurité, il faut effectuer des essais de conductivité réguliers à quelques jours d'intervalle. Comme c'est une commodité coûteuse, il faut que les valves de distribution aient une fermeture à ressort.

Comme le chercheur tient à ce qu'il arrive autant de conduites que possible dans son laboratoire, il faut grouper celles-ci à des intervalles rapprochés. On peut réaliser une économie considérable sur la capacité et la charge des canalisations principales par une étude préalable des arrivées employées effectivement à un moment déterminé dans un certain nombre de laboratoires différents. Le nombre employé à un instant donné peut être très inférieur au dixième de ce que permet l'installation.

Il vaut mieux éviter de rouler des bouteilles à gaz dans les laboratoires. Il faut ranger les bouteilles et les relier à des canalisations locales des laboratoires, dans des placards spéciaux pratiqués dans les murs des couloirs, où il n'y ait accès que du couloir, ou bien les mettre sur les balcons prévus pour l'évacuation ou l'abri du soleil. Dans ce cas, on doit parvenir au balcon par des passerelles, et non en traversant le laboratoire. Dans les grands laboratoires, on peut distribuer l'azote à partir de chariots à bouteilles d'azote, reliées à des canalisations ramifiées à l'extérieur du bâtiment.

Sauf dans les laboratoires de physique, d'électricité, ou d'autres spécialités, on n'a généralement pas besoin de basse tension (à partir de 2 V) et de courant continu. Certains travailleurs estiment que ces distributions, bien que commodes, reviennent cher; mais les courants mono- et triphasés sont essentiels.

Il n'est plus nécessaire, désormais, d'assurer un accès facile aux tuyauteries, canalisations et lignes, qu'elles soient verticales sur les murs extérieurs ou dans les couloirs, ou horizontales, en les laissant à découvert; on y arrive par des panneaux mobiles, ou des portes convenables dans les murs des couloirs. Le caractère essentiel de leur disposition sera la possibilité de changer ou d'interrompre une distribution quelconque sans interrompre celles des laboratoires voisins. Il faut pouvoir enlever la tuyauterie, les conduites et les canalisations qui aboutissent aux paillasses. On peut les suspendre aux murs, à une hauteur supérieure ou inférieure à celle des tables ou les placer sur des crémaillères pour pouvoir les enlever facilement.

L'intensité d'éclairement varie selon les laboratoires d'environ 160 à 400 lux. Le chercheur préfère environ 300 lux. On donne surtout la préférence à l'éclairage par tubes fluorescents placés dans des renfoncements. On considère qu'il est désirable d'y adapter des diffuseurs, de préférence en matière plastique, pour éviter les accidents.

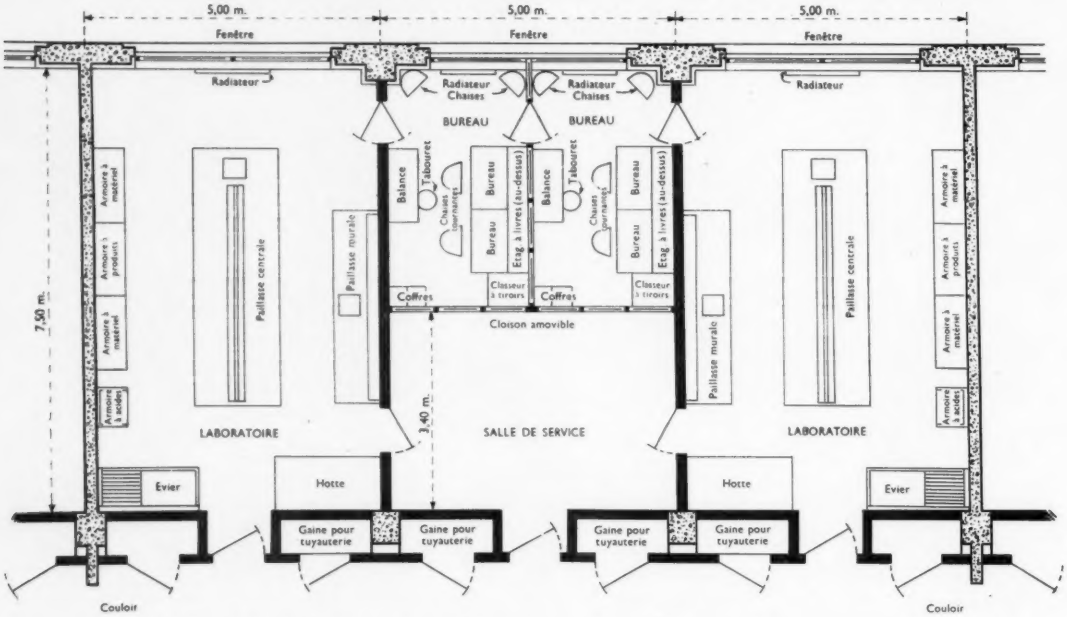


FIGURE 1 - *Unité standard de Laboratoire, Western Regional Research Laboratory, Etats-Unis.*

S'il faut des hottes, on doit les pourvoir de ventilateurs individuels, qu'on peut actionner depuis la hotte elle-même. Il est avantageux, pour le chimiste, de pouvoir écarter une moitié de la table de travail, pour assurer la ventilation des appareils plus grands. Il est aussi utile de prévoir un endroit ventilé, aussi bien qu'une véritable hotte.

On s'accorde sur les avantages d'un laboratoire où l'air est complètement conditionné. Toutefois, ceci est coûteux, car il n'est pas question de remettre l'air en circulation et la hotte emporte une grande partie de l'air traité. Beach (1947) pense qu'on a résolu ce problème au moyen d'une nouvelle hotte « pressurized », ou à ventilation induite. On en a installé une dans le laboratoire B. F. Goodrich, récemment complété. Le conditionnement est essentiel pour les laboratoires de microanalyse et autres laboratoires spécialisés. A défaut, il faut avoir une aération avec de l'air filtré et lavé. Vu la nécessité des salles à température constante dans les laboratoires biologiques, il doit toujours y avoir au moins une salle chaude et une salle froide par étage. On a suggéré d'y réserver un espace équivalent à un module sur douze.

Le système du module nécessite logiquement l'assemblage correspondant de secteurs unitaires mobiles standardisés, telles que tables, placards et tiroirs. Ils sont, en général, en acier, protégés par une garniture de plomb ou par quelque autre procédé antirouille et émaillés au four. Le Mellon Institute, emploie une charpente métallique démontable, dont les éléments s'encastrent solidement les uns dans les autres, sans vis ni écrou. Il suffit pour la construire ou la démonter d'un maillet de caoutchouc. Cette charpente supporte les paillasses et les éviers, et abrite les classeurs et les tiroirs. On peut faire les paillasses en bois, en stéatite, en matière plastique ou en acier inoxydable. Le développement récent des matières plastiques met à notre disposition toute une gamme de propriétés, de finis et de couleurs.

On ne connaît encore rien d'idéal pour les planchers; on emploie le plus souvent le linoléum, les briques d'asphalte, le caoutchouc et le liège, tous matériaux faciles à réparer. Les travailleurs à la paillasse n'aiment guère les carrelages ou le ciment.

Bien que biologistes et chercheurs médicaux puissent poursuivre toutes leurs activités dans des modules convenablement arrangés, il leur faut, en plus, des aménagements spécialisés pour leurs animaux d'expérience. Même pour un seul institut, cela peut nécessiter la prévision d'emplacements convenablement disposés et aménagés pour abriter les insectes, les aquariums, les souris, les

rats, les lapins, les cobayes, les chats, les chiens et les singes. Dans certains cas, il peut y avoir beaucoup d'animaux domestiques plus gros. Ces besoins accroissent considérablement l'espace total alloué à un chercheur. En laissant de côté le cas des gros animaux domestiques, le rapport des superficies entre la totalité des vivariums et le laboratoire semble varier entre 1,7 et 0,7.

Sauf dans le cas où l'étude de maladies à virus ou très contagieuses nécessite des locaux spécialement isolés, l'opinion est également divisée sur l'intérêt d'héberger les animaux dans le bâtiment du laboratoire, au lieu de les mettre dans un bâtiment complètement séparé. Si l'on héberge les animaux dans le bloc du laboratoire, la majorité des chercheurs est favorable à une séparation, soit en consacrant aux animaux un étage bien situé, soit par un double isolement à l'air sur différents étages. On n'est pas en faveur de la contiguité des chambres d'animaux et des laboratoires. S'il n'est pas nécessaire d'amener l'animal dans le laboratoire, la solution idéale semble être un bloc séparé pour les animaux, avec des salles particulières pour les manipulations et les opérations. En plus des domaines des animaux proprement dits, il faut aménager des emplacements pour recevoir, mettre en quarantaine et traiter les animaux importés de l'extérieur, le matériel pour stériliser les litières, la nourriture, les cages et les ustensiles, pour incinérer les litières et les animaux, les endroits pour préparer la nourriture, les cuisines et les magasins réfrigérés.

L'opinion générale semble être que le conditionnement de l'air avec contrôle de la température locale et des surchauffeurs constitue la méthode idéale pour réaliser des conditions ambiantes standard. Il ne doit pas y avoir de recirculation partielle de l'air. Il y a en général dans les laboratoires non conditionnés une installation locale pour les salles d'élevage des rats et des souris. Les surfaces de ces salles doivent pouvoir être lavées à l'eau chaude par intervalle.

Il est impossible de discuter dans le cadre de cet article les détails des vivariums et des laboratoires biologiques. On mentionnera cependant les aménagements spéciaux que nécessitent les recherches sur les virus et les maladies très contagieuses. Le Virus and Infectious Diseases Laboratory du National Institute of Health, à Bethesda donne un exemple d'un problème d'occupation hautement spécialisé. On a pris toutes les précautions pour éviter la contamination des travailleurs, et celles des animaux entre eux. Le bâtiment comprend trois étages de laboratoires proprement-dits, dont chacun consiste en deux ailes identiques, desservies par un domaine central désinfecté. Le travail de cette unité dépend d'une installation complexe de conditionnement qui maintient une pression de l'air plus élevée dans la partie centrale désinfectée que dans les ailes, où

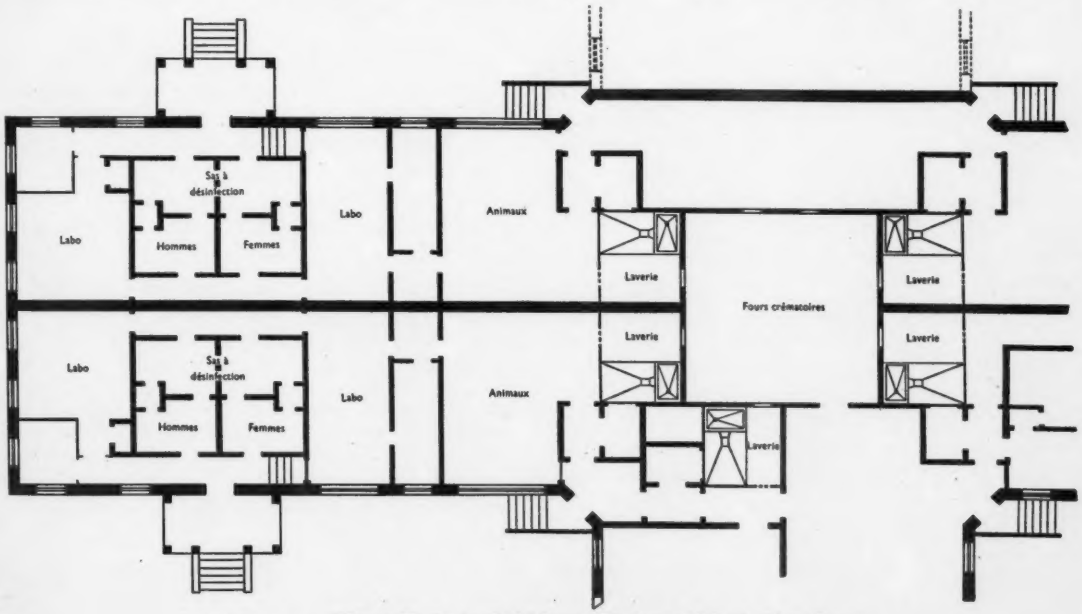
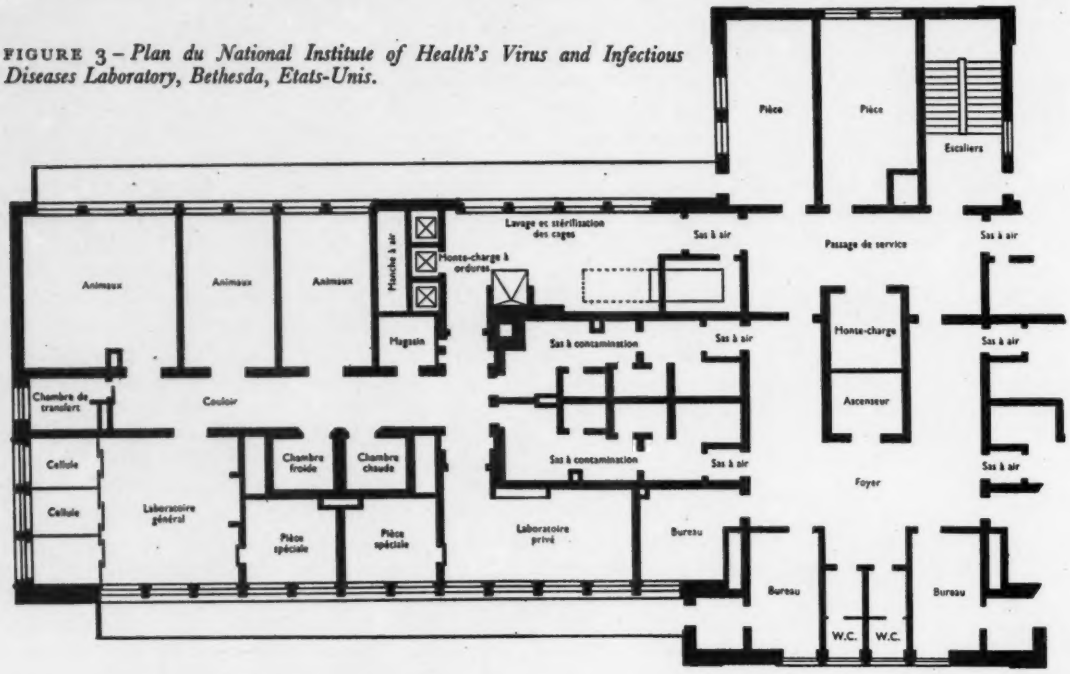


FIGURE 2 – *Plan préliminaire du bâtiment d'isolement Merck, New-Jersey.*

FIGURE 3 – *Plan du National Institute of Health's Virus and Infectious Diseases Laboratory, Bethesda, Etats-Unis.*



à son tour, la pression est plus élevée dans le couloir que dans les salles d'animaux et les laboratoires. On irradie à la lumière ultraviolette et on fait passer à travers des filtres en verre filé l'air destiné à certains endroits, comme les chambres stérilisées. L'air qui s'échappe de ces parties et des hottes est stérilisé par passage au travers de grilles électriques. On voit sur la figure 3 la disposition de l'une des deux ailes identiques de chaque étage. Les caractéristiques essentielles sont les salles d'habillement et les écluses à désinfection, les laboratoires petits et grands avec des salles spéciales et des chambres stérilisées, des salles à température constante, les pièces pour animaux, et les salles pour le lavage et la stérilisation des cages.

Dans ces unités, le laboratoire s'étend sur environ la moitié de la surface des planchers; les salles d'animaux et de stérilisation en occupent environ un tiers, et le reste est occupé par les sas à décontamination et la circulation. Tout le travail écrit, la bibliographie, et les autres occupations non-expérimentales doivent s'effectuer dans l'aire centrale désinfectée. Il n'y a pas d'espace prévu dans les laboratoires pour un bureau pour faire autre chose que du travail expérimental.

Les établissements Merck, à Rahway, New Jersey, ont suggéré une autre voie d'approche pour éviter la contamination. On en voit le principe général dans la disposition préliminaire de leur bâtiment d'isolement (voir figure 2). Il a un seul étage, et aura finalement la forme d'une croix, avec les installations d'incinération, de lavage et de stérilisations au centre. Un mur massif divise chaque aile suivant sa longueur en deux domaines contaminés complètement autonomes. Là encore, on a consacré une proportion considérable de l'espace du plancher aux sas à désinfection essentiels et aux installations de stérilisation, lavage et incinération.

L'auteur exprime sa reconnaissance à ses collègues et aux institutions d'Amérique pour avoir mis à sa disposition beaucoup de détails essentiels, et pour leur aide et leur coopération bienveillantes.

BIBLIOGRAPHIE

[1] SMITH, P. C. «The Design of Facilities for Research», *Industrial and Engineering Chemistry*, 1947, 39, 444.

[2] BEACH, D. M. «A Large Industrial Research Laboratory», *ibid.*, 1947, 39, 448.

Les pigments du sang

H. MUNRO FOX

Chez les vertébrés l'hémoglobine est le pigment sanguin de la respiration qui transporte l'oxygène des poumons ou des branchies aux muscles et aux autres tissus. Parmi les invertébrés, certains ont de l'hémoglobine mais d'autres ont un pigment vert voisin, la chlorocruorine, ou bleu, l'hémocyanine, tandis que d'autres n'ont pas de pigment sanguin du tout. Les fonctions, les relations, l'origine et l'évolution des pigments de la respiration font l'objet de cet article.

Le sang est coloré par un chromoprotéide qui est un pigment respiratoire, c'est à dire une substance chimique pouvant s'unir à l'oxygène dissous, puis le libérer quand la pression environnante d'oxygène baisse. Telle est l'hémoglobine. Elle permet à notre sang de transporter des poumons aux muscles, au cerveau et aux glandes, quarante fois la quantité d'oxygène qui pourrait être transportée en solution dans l'eau. Comme nous avons besoin de cet oxygène, nous ne pourrions vivre sans hémoglobine, car de toute évidence, il serait impossible que le volume de notre sang soit quarante fois plus grand. Tous les vertébrés ont de l'hémoglobine. Beaucoup d'invertébrés ont aussi du sang coloré en rouge par l'hémoglobine, cependant, certains ont un pigment vert similaire, d'autres ont un sang bleu, et d'autres encore n'ont pas de pigment du tout dans le sang. La pieuvre et l'escargot ont un sang bleu ainsi que les homards et les crabes. Cette couleur est due à l'hémocyanine [1] qui est un pigment respiratoire contenant du cuivre dans sa molécule au lieu du fer de celle de l'hémoglobine. La figure 7 (*a*) montre l'oxyhémocyanine bleue; privée de son oxygène elle est incolore. La figure 7 (*c*) montre de l'oxyhémoglobine écarlate et la figure 7 (*b*) le pigment pourpre privé d'oxygène.

L'hémoglobine a une plus grande affinité pour l'oxyde de carbone que pour l'oxygène. C'est pourquoi l'oxyde de carbone est un poison quoique certains animaux lui résistent pendant un certain temps. Par exemple, la larve rouge d'un diptère, le chironome, qui vit dans la vase du fond des lacs, a de l'hémoglobine dans le sang. Aussi longtemps que l'eau du lac est bien aérée, l'hémoglobine de l'insecte n'est pas utilisée. L'oxygène qui est en simple solution dans le sang de l'animal suffit à ses besoins, et on ne peut tuer immédiatement la larve avec de l'oxyde de carbone. Cependant dans la vase dans laquelle vit l'animal, l'oxygène est souvent rare et c'est alors que l'hémoglobine entre en action (R. F. Ewer). Elle fixe le peu d'oxygène utilisable dans la vase humide. L'insecte peut en effet vivre assez longtemps sans oxygène du tout, mais une telle vie anaérobie est coûteuse, utilisant une grande quantité de produits de réserve et l'insecte reste immobile à l'état anaérobie, ne se nourrissant même pas. L'hémoglobine lui permet d'utiliser les dernières traces d'oxygène de l'étang, retardant ainsi la vie anaérobie (Walshe [2]).

Un autre invertébré dont le sang contient de l'hémoglobine est la daphnie (*Daphnia*) [3]. C'est un petit crustacé abondant dans de nombreux étangs que Schwammerdam, au XVIIème siècle a appelé la puce d'eau arborescente (figure 2). L'hémoglobine du sang de la daphnie ne paraît pas avoir de fonction respiratoire. A l'aide d'oxyde de carbone on peut rendre le pigment incapable de transporter de l'oxygène. Avec son hémoglobine ainsi inactivée l'animal continue à nager pendant des heures aussi vigoureusement qu'auparavant, aussi bas que puisse tomber la quantité d'oxygène dissoute. Mais la daphnie utilise d'une façon inattendue ses pigments sanguins. Les daphnies femelles portent leurs œufs dans une « poche incubatrice » (figure 4). Là, en deux jours, les œufs se transforment en petits animaux qui partent à la nage. Dans la poche les œufs risquent une asphyxie partielle, car il n'y a pas de libre communication avec l'eau extérieure. Les œufs de la daphnie diffèrent de tous les autres en ce qu'ils contiennent de l'hémoglobine. Des expériences ont démontré que les œufs se développent moins rapidement lorsque l'hémoglobine a été inactivée par l'oxyde de carbone. Donc, l'hémoglobine joue un rôle dans les œufs. Il est curieux de constater qu'au cours des quelques heures qui précèdent le moment où les œufs sont déposés dans la poche où ils vont éclore, tandis qu'ils sont encore dans l'ovaire de la mère, ils deviennent nettement plus rouges et en même

temps le sang de la mère pâlit de façon appréciable.

La daphnie présente encore un autre intérêt en ce qui concerne l'hémoglobine. C'est que la quantité d'hémoglobine contenue dans son sang varie beaucoup. Dans un certain étang, toutes les daphnies peuvent être pâles; les mêmes espèces dans un autre étang peuvent être si rouges que toute l'eau en semble colorée. Une même daphnie peut, en quelques jours, de rouge devenir incolore et vice versa. Le contraste est nettement visible sur les figures 2 et 3. L'augmentation de l'hémoglobine dans le sang de la daphnie est due à la faible teneur en oxygène de l'eau dans laquelle elle vit. On avait d'abord pensé que les pigments sanguins de la daphnie augmentaient parce qu'elle se nourrissait d'algues vertes. En effet, l'hème, ou partie colorée de la molécule d'hémoglobine et la chlorophylle se ressemblent chimiquement. Toutes deux sont à base de porphyrines, composés cycliques avec quatre noyaux pyrroliques. En fait, cependant, la chlorophylle de l'alimentation ne produit pas plus d'hémoglobine dans la daphnie (S. M. Hardcastle) que des médicaments spéciaux, à base de chlorophylle, ne guérissent l'anémie humaine. En réalité, la daphnie dans l'étang pollué d'une ferme, manquant d'oxygène, se comporte comme l'alpiniste, car une quantité supplémentaire d'hémoglobine apparaît dans le sang de celui-ci pour combattre le déficit en oxygène de l'air.

Chez les mammifères, les globules rouges du sang contenant de l'hémoglobine, se forment dans la moelle des os. C'est un endroit étrangement situé pour une synthèse aussi importante. Peut-être est-ce parce qu'il y a dans la moelle des os une partie du flux sanguin dans lequel l'oxygène est déficient ? Le phénomène qui se produit chez la daphnie et le montagnard tendrait à faire croire que l'hémoglobine serait un sous-produit d'un métabolisme semi-anaérobie. Aux premiers temps géologiques, il y a des centaines de millions d'années, l'hémoglobine a dû être synthétisée dans un animal pour la première fois. Au début cela a bien pu être un sous-produit, sans utilité, de la vie semi-anaérobie. Plus tard, l'utilité dans certains cas de l'hémoglobine comme transporteur ou réserve d'oxygène a assuré sa conservation grâce aux lois de la sélection naturelle. Dans certains cas l'hémoglobine peut apparaître encore comme un produit accessoire, sans utilité et dans d'autres comme un vestige d'une substance autrefois utile.

Tous les vertébrés ont de l'hémoglobine; on la trouve habituellement chez les Annélides (comme le ver de terre) et les Entomostracés (qui comprennent la daphnie). Mais pourquoi seulement une ou deux parmi les centaines de milliers d'espèces d'insectes en possèdent-elles, comme le chironome, et pourquoi seulement une ou deux parmi celles des mollusques, comme par exemple l'escargot des étangs, le planorbe ? L'une des raisons doit être que l'hème, la partie colorée de la molécule de l'hémoglobine se trouve dans la plupart des cellules des animaux qu'ils aient ou non de l'hémoglobine dans le sang (Keilin [4]). L'hème est généralement présent dans les cellules en très petites quantités, si petites que bien souvent on ne peut pas le déceler par sa couleur ni l'extraire. Avec la pyridine, cependant, l'hème forme un composé connu sous le nom d'hémochromogène, avec une forte bande d'absorption caractéristique facile à reconnaître au spectroscope. Chez les animaux parmi lesquels la variété de l'hème la plus répandue, le protohème, arrive à rencontrer la protéine nécessaire, la globine, il peut se former de l'hémoglobine. On trouve aussi de l'hémoglobine dans les plantes: il y en a dans les nodules de la racine chez les haricots et les pois.

Ce ne sont pas là les seuls exemples de la distribution spasmodique des pigments sanguins de la respiration chez les animaux. Quelques rares animaux ont un sang vert. Cette couleur est due à un pigment respiratoire que Ray Lankester en 1867 a appelé la chlorocruorine [5]. Les seuls animaux qui possèdent de la chlorocruorine sont certaines annélides (tubicoles) qui vivent dans la mer. Les figures 1 et 5 montrent des photographies d'animaux vivants. Le corps du ver est caché dans un tube protecteur. De l'une des extrémités du tube sort une belle couronne de tentacules qui sert pour la respiration et la récolte des aliments. Quand un petit animal est retiré de son tube et que ses vaisseaux sanguins sont observés à travers le corps translucide à l'aide d'un microscope, il est étrange de voir du sang vert clair dans les plus petits vaisseaux et du sang rouge foncé dans les plus grands. Ces deux couleurs sont dues à la chlorocruorine. Elle apparaît rouge quand on la voit en couches épaisses ou en solution concentrée mais verte en couche mince ou si elle est diluée (figure 7 (*d*)).

La chlorocruorine est, du point de vue chimique, très près de l'hémoglobine quoique si différente de couleur. Toutes deux sont des protéines réunies à l'hème qui contient du fer. La séparation de l'hème de la protéine et le déplacement de l'atome de fer laisse une porphyrine. La porphyrine de la chlorocruorine ne diffère de celle de l'hémoglobine que par une chaîne latérale de l'un

FIGURE 1 – Sabella Spallanzanii, *animal marin avec de la chlorocruorine verte dans son sang. A gauche l'organe orange de la respiration et de la préhension des aliments émerge du tube.*

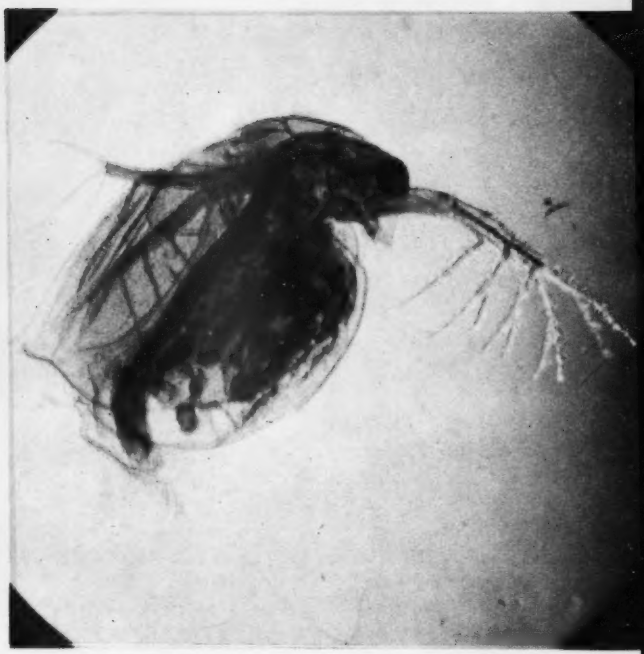


FIGURE 2 – Daphnia magna, *un hôte des étangs avec de l'hémoglobine dans son sang.* (× 10)

FIGURE 3 – Daphnia magna *avec très peu d'hémoglobine dans son sang.*

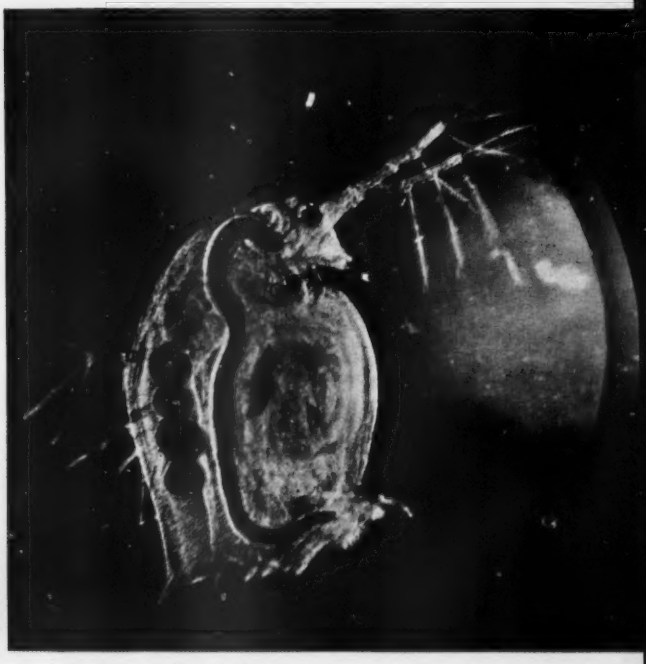


FIGURE 4 – Daphnia magna *transportant dans sa « poche de couvée » quatre œufs avec de l'hémoglobine.*

La sabelle et la daphnie (figures 1–5) ont été photographiées vivantes.

FIGURE 5 – Sabella pavonina, *autre animal marin avec de la chlorocruorine verte dans son sang.*

[*D'après* The Sea Shore *de C. M. Yonge (Collins) avec l'aimable autorisation de l'auteur, de l'éditeur et de Adprint Ltd.*]

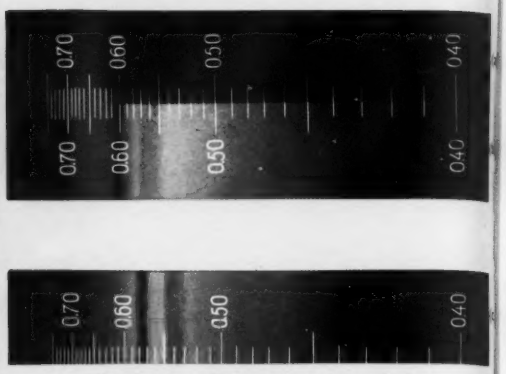


FIGURE 6 – *Spectres d'absorption:* (a) *solution concentrée d'oxychlorocruorine,* (b) *oxychlorocruorine diluée,* (c) *oxyhémoglobine. Chaque division de l'échelle des longueurs d'onde correspond à* 100 Å.

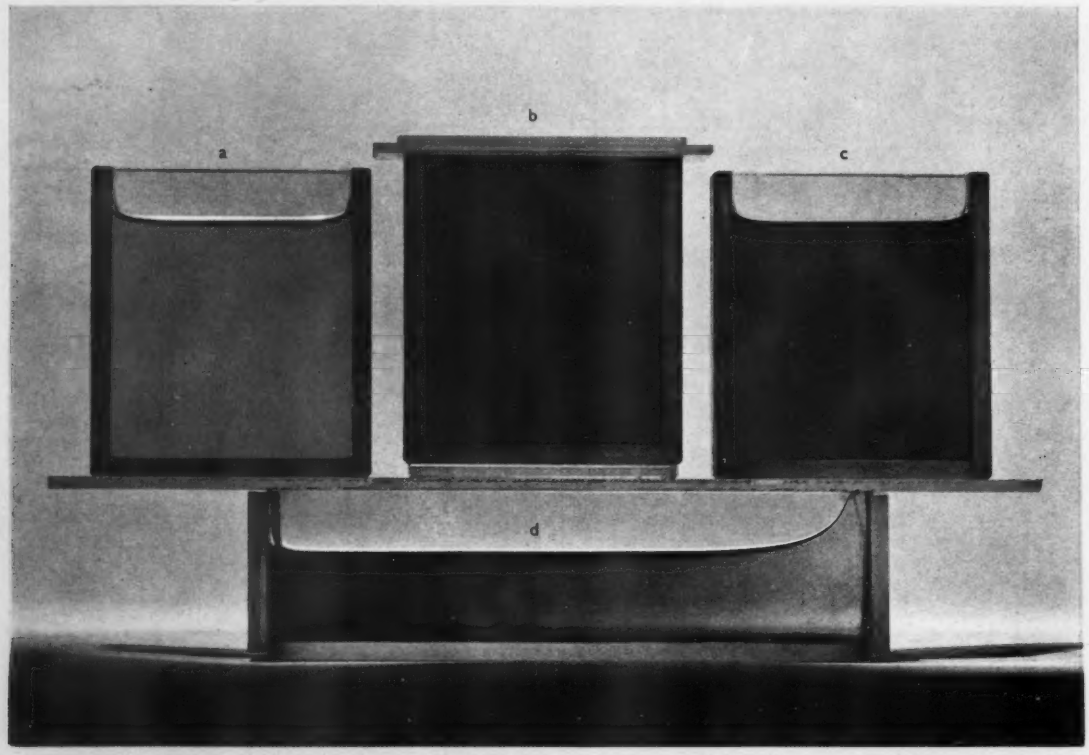


FIGURE 7 – *Sangs de différentes couleurs.* (a) *Sang de pieuvre contenant de l'oxyhémocyanine.* (b) *Sang humain dilué contenant de l'hémoglobine.* (c) *Sang humain dilué contenant de l'oxyhémoglobine.* (d) *Sang dilué de* Sabella *dans un creuset en forme de coin, étroit sur la droite.*

de ses noyaux pyrroliques qui présente un groupe aldéhyde au lieu d'un groupe vinyle (Hans Fischer). La figure 6 montre le spectre d'absorption de l'oxychlorocruorine et le spectre familier de l'oxyhémoglobine. La chlorocruorine est le pigment sanguin de presque tous les tubicoles (annélides) avec deux exceptions curieuses [6]. Les spirorbes secrètent de petits tubes enroulés en calcaire blanc, sur les algues et les rochers. Le sang de l'une des espèces de ce genre contient de la chlorocruorine, tandis qu'une autre a de l'hémoglobine dans son sang à la place de la chlorocruorine; une autre encore n'a pas de pigments du tout. Il y a aussi des bizarreries dans la distribution des pigments respiratoires parmi les animaux, car la serpule a, à la fois, de la chlorocruorine et de l'hémoglobine dans son sang. On ne connaît pas d'autre animal qui ait deux pigments sanguins respiratoires. On n'a pas trouvé de raison fonctionnelle à ce dualisme.

La chlorocruorine pourrait sembler une simple curiosité biochimique, un à côté de l'évolution, étonnante peut-être à cause de sa couleur, mais sans autre importance, puisqu'elle n'apparaît que chez quelques animaux marins. Cependant, ce n'est pas le cas. Une substance proche de la chlorocruorine se trouve non pas dans le sang, mais dans beaucoup d'autres cellules, cellules des muscles, spermatozoïdes, etc. de la plupart des animaux, y compris l'homme. Les cellules vivantes ne contiennent pas seulement du protohème, beaucoup contiennent différents composés d'hèmes, composés connus sous le nom collectif de cytochromes (Keilin [4]). L'oxydation réversible et la réduction du cytochrome est un échelon essentiel dans l'oxydation des hydrates de carbone, etc. qui fournit de l'énergie pour la contraction musculaire et les autres activités de la vie. Le cytochrome est formé en réalité par un mélange de trois cytochromes, chacun ayant un groupement hème différent et des bandes d'absorption caractéristiques. L'un des trois cytochromes contient le protohème de l'hémoglobine. Un autre a un groupement hème qui, quoique n'ayant pas un spectre d'absorption identique à celui de la chlorocruorine en est très voisin. La comparaison entre les dérivés de la chlorocruorine et ce composé du cytochrome a beaucoup aidé à son étude.

L'hémoglobine, la chlorocruorine et l'hémocyanine ne sont pas les seuls pigments respiratoires. On en connaît un quatrième: c'est une protéine rose et contenant du fer, appelée hémérythrine que l'on trouve chez quelques invertébrés marins (par ex. le *Sipunculus* et le *Lingula*). Il n'y a pas de protéine, véhicule d'oxygène, qui soit incolore. J'ai utilisé les noms des pigments respiratoires au singulier, mais on devrait utiliser le pluriel, car il y a autant de variétés de chaque pigment qu'il y a d'espèces d'animaux qui les possèdent. Les hémoglobines spécifiques diffèrent les unes des autres par la longueur d'onde exacte des axes de leurs bandes d'absorption [7]. Il n'y a pas seulement des hémoglobines spécifiques mais on peut trouver plusieurs sortes d'hémoglobine chez le même animal non seulement dans le sang mais dans les cellules des tissus. La viande est rouge, non pas à cause de la présence de sang rouge dans les vaisseaux capillaires sanguins, mais à cause de la présence de l'hémoglobine dans les cellules des muscles eux-mêmes. Vues au spectroscope, ces hémoglobines du sang et des muscles de n'importe quelle espèce de vertébré diffèrent l'une de l'autre. Y a-t-il aussi des différences individuelles ? La diversité structurale et fonctionnelle de chaque animal et être humain doit, en fin de compte, être due à des protéines individuelles. Etant donné que l'hémoglobine est une protéine, on peut se demander si l'on peut déceler des hémoglobines individuelles. La réponse est affirmative [8]. Des lapins différents peuvent se distinguer par la longueur d'onde de l'axe de la raie d'absorption de l'hémoglobine. Les différences de longueur d'onde sont très petites: elles sont de l'ordre de l'Ångström. Cependant on a pu déceler des différences entre plusieurs lapins. On a alors fait des essais sur les êtres humains, mais le résultat a été décevant. Quoique l'on ait fait des essais sur les types humains les plus divers des deux sexes, on n'a pas pu mesurer des différences entre leurs hémoglobines.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Redfield, A. C. *Biol. Rev.*, 1934, **9**, 175.
[2] Walshe, B. M. *J. Exp. Biol.*, 1947, **24**, 329.
[3] Fox, H. Munro, *Proc. Roy. Soc.*, B, 1948, **135**, 195.
[4] Keilin, D. *Ibid.*, B, 1925, **98**, 312.
[5] Fox, H. Munro. *Ibid.*, B, 1926, **99**, 199.
[6] *Nature*, 1947, **160**, 825.
[7] Fox, H. Munro. *Ibid.*, 1946, **157**, 511.
[8] *Idem. Ibid.*, 1945, **156**, 18.

Revue des livres

LA CONSERVATION DES TABLEAUX

The Care of Pictures, *par George L. Stout. Pp. viii + 125. Columbia University Press, New York.* 1948. $3,75 *net.*

La conservation des œuvres d'art par tout moyen scientifique possible est un sujet de grand intérêt contemporain, mais une bonne part de ce travail nécessite un appareillage spécial ayant peu de chance d'être disponible, si ce n'est dans de larges établissements. Or M. Stout a écrit un livre de taille modeste dans lequel le sujet est entièrement étudié avec une clarté et un charme tout à fait exceptionnels. En gros, son but est d'expliquer la façon de prendre soin des peintures, en tant que structures d'une nature physico-chimique complexe. Chaque étape du traitement approprié est expliquée à l'aide de diagrammes détaillés spécialement préparés par l'auteur. Ce traitement ne comprend pas l'emploi de mécanismes techniques compliqués, bien que le rôle de ces derniers soit mentionné en détail dans un appendice. Un certain nombre d'exemples réels sont décrits afin de faire ressortir l'action spécifique des solvants, leurs pouvoirs et leurs limitations. On ne perd jamais de vue qu'il s'agit d'un problème à trois dimensions; la restauration, la réfection (ainsi que les mesures préventives) entraînent des opérations en profondeur aussi bien qu'en surface. Il est clair que seul un expert peut réaliser la plupart de ces opérations, ce qui indique le besoin d'une formation scientifique du plus haut degré professionnel si la tâche de conservation doit être menée à bien.

IAN RAWLINS

POLYMÈRES ÉLEVÉS

The Chemistry of High Polymers, *par C. E. H. Bawn. Pp.* 249. *Butterworth's Scientific Publications, Londres.* 1948. 17*s.* 6*d. net.*

Ce livre est basé sur une série de conférences destinées aux étudiants avancés et données à l'université de Bristol en 1946. Il constitue la première publication en Angleterre concernant les principes généraux d'applicabilité commune aux macromolécules. Avant la parution de ce livre, l'étudiant devait compter sur les traités et articles de revue, nombreux et excellents, mais très spécialisés qui furent publiés en Amérique et en Europe pendant ces dix dernières années. S'efforcer de réunir dans un livre de 200 et quelques pages les nombreux aspects des polymères élevés devait nécessairement conduire à une certaine condensation du sujet et ceci s'applique plus particulièrement aux chapitres ayant trait à la cinétique de la polymérisation et l'état solide; il se peut que les lecteurs dépourvus de connaissances préalables du sujet trouvent donc le livre d'abord assez ardu. L'étudiant constatera cependant qu'aucune partie du sujet n'a été négligée; les références complètes et bien choisies données à la fin des chapitres le guideront en outre dans ses lectures complémentaires. Une des caractéristiques les plus agréables du livre sont les excellents diagrammes, en particulier ceux des structures moléculaires.

J. C. SWALLOW

LE CÔTÉ HUMAIN DE LA CHIMIE

Humour and Humanism in Chemistry *par John Read. Pp.* 368, *avec* 90 *illustrations en demi-teintes. G. Bell and Sons Limited, Londres.* 1947. 21*s. net.*

The Alchemist in Life, Literature, and Art, *par John Read. Pp.* 90. *avec* 29 *illustrations en demi-teintes. Thomas Nelson and Sons, Limited, Edimbourg.* 1947. 10*s.* 6*d. net.*

Il se doit de complimenter M. le Professeur Read pour deux excellents livres qui nous présentent des chimistes, d'autrefois et d'aujourd'hui comme des êtres humains et non comme des automates impersonnels dont l'unique souci est de collectionner des faits et de formuler des théories. Tous deux sont écrits, comme l'on peut s'y attendre, dans un style excellent et avec un sens délicat de l'humour. On ne les lit pas seulement avec plaisir mais, à une époque où les dangers de la spécialisation excessive commencent à recevoir une attention sérieuse de la part des éducateurs, ils sont précieux par l'esprit libéral dans lequel ils présentent les choses, esprit qui semble avoir été un facteur si important dans les grands progrès scientifiques du passé.

The Alchemist in Life, Literature, and Art est une analyse de la vie privée des alchimistes, à partir de renseignements tirés de sources aussi diverses que le *Canon's Yeoman's Tale* de Chaucer et la pièce de Jonson, *The Alchemist,* des gravures d'ouvrages sur l'alchimie et des peintures (celles de David Teniers le Jeune en particulier). Un excellent exposé des principes qui ont guidé les alchimistes dans leurs travaux sert de préface.

Humour and Humanism in Chemistry a trait à une variété extraordinaire de gens et à une variété tout aussi remarquable d'évènements. Nous y trouvons décrits des incidents aussi divers que les expériences philologiques de Jacques IV dans le Firth of Forth, la visite de Pepys au « petit laboratoire du Roi » et l'expérience malheureuse de F. J. Stoakley avec le chat et l'aspidistra. Les dernières sections dans lesquelles M. le Professeur Read parle des nombreux chimistes avec qui il a eu des relations personelles et relate ses expériences en tant que *Doktorand* à Zurich sont particulièrement intéressantes. C'est un livre à conseiller à tout chimiste.

LE CURARE

Curare, its History, Nature and Clinical Use, *par A. R. McIntyre. Pp.* 240, *avec plusieurs croquis et illustrations en demi-teintes. The University of Chicago Press, Chicago.* 1947. 27*s.* 6*d. net.*

Ce livre est d'une classe que la tendance croissante à la spécialisation ne rend que trop peu courante. M. le Professeur McIntyre n'y donne pas seulement un compte-rendu détaillé de la chimie et de la pharmacologie du curare et de son utilisation clinique — terrains sur lesquels son travail est bien connu — mais également une excellente histoire du produit depuis qu'il fut décrit pour la première fois par Pierre Martyr.

Une section réservée à la botanique fournit un exposé complet de ce qui est connu des ingrédients des diverses sortes de curare à l'état naturel. Le texte est accompagné d'une bibliographie et d'un index complet et d'un assez grand nombre de bonnes illustrations. Les propres idées de l'auteur sur la curarisation et sur les usages possibles du curare en médecine sont particulièrement intéressantes. Le livre vient à un moment opportun à cause de l'intérêt croissant que l'on attache aux possibilités thérapeutiques du curare; ceux que leur profession retient sur ce terrain de recherche trouveront en cet ouvrage un livre de références indispensable.

Outre sa valeur scientifique intrinsèque le curare est un produit remarquable dans son histoire, sa méthode de préparation et ses propriétés. Ce compte-rendu érudit et bien composé du poison qui nous intéresse captivera tous les hommes de science, qu'ils attachent ou non un intérêt professionnel au curare.